

УДК 541(49+64):539.2

Вплив постійного електричного поля на структуру та термомеханічні властивості поліелектролітного комплексу на основі полістиролсульфонату і полі(діалілдиметиламіно)хлориду

В.І. Штомпель, В.Л. Демченко, С.В. Рябов

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

Методами ширококутової рентгенографії і термомеханічного аналізу досліджені структура та термомеханічні властивості вихідного та підданого дії постійного електричного поля ($E=1 \cdot 10^6$ В/м) зразків поліелектролітного комплексу (ПЕК). Встановлено, що зразок ПЕК, підданий дії електричного поля, має аморфну структуру зі слабким проявом псевдокристалічної структури аніонного поліелектроліту та має нижчі значення температур склування і в'язкої течії, порівняно із вихідним зразком ПЕК, аморфно-кристалічна структура якого має прояв структури аніонного і катіонного поліелектролітів.

Ключові слова: електричне поле, поліелектролітний комплекс, широко- і малокутова рентгенографії, термомеханічний аналіз.

Вступ.

Останні три десятиліття у науковій літературі значна увага приділяється процесу формування та дослідженню переважно фізико-хімічних властивостей поліелектролітних комплексів (ПЕК), сформованих у результаті кооперативних іонообмінних реакцій між слабкими чи сильними або змішаними (слабким і сильним) аніонним і катіонним поліелектролітами – полікислотами і полімерними основами синтетичного та (або) природного походження [1, 2].

Процес формування ПЕК відбувається з приростом ентропії в результаті іонообмінної реакції з виділенням низькомолекулярних іонів [3]. Залежно від співвідношення функціональних (кислотних та аміних) груп у макроланцюгах протилежно заряджених поліелектролітів, ПЕК поділяються на два типи – нестехіометричні та стехіометричні. Нестехіометричні ПЕК на основі слабких і змішаних поліелектролітів мають здатність розчинятися у воді, тоді як ПЕК на основі сильних поліелектролітів здатні лише обмежено набрякати [1].

Актуальність цих полімерних систем полягає, перш за все, у їх широкому практичному застосуванні: в сільському господарстві для закріплення ґрунтів від вітрової і водної ерозії [4], в екологічному аспекті ПЕК використовують у ролі флокулятивних середовищ для очищення води від клею, силікатів і целюлоз [5, 6], у хімічній промисловості для створення первапораційних мембран [7], у медико-біологічному аспекті для створення полих капсул з метою доставки ліків пролонгованої дії [8] та інше.

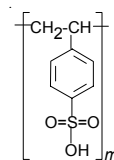
Незважаючи на це, публікації з дослідження структури ПЕК практично відсутні.

Метою цієї роботи було дослідження структури і термомеханічних властивостей зразків стехіометричного ПЕК на основі змішаних синтетичних поліелектролітів, висушених без впливу електричного поля та під дією постійного електричного поля

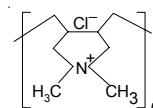
Експериментальна частина.

Для формування зразків стехіометричного ПЕК використовували змішані поліелектроліти:

– роль слабого аніонного поліелектроліту виконувала полікислота – полістиролсульфонат (18 %-вий розчин в H_2O), $MM=75000$, продукт фірми Sigma-Aldrich такої хімічної будови:



– роль сильного катіонного поліелектроліту виконувала поліоснова в сольовій формі, а саме полі-N-діалілдиметиламінохлорид (30 %-вий розчин в H_2O), $MM=200000$, продукт фірми Sigma-Aldrich такої хімічної будови:



Формування ПЕК на основі полістиролсульфонату (ПСС) і полі-N-діалілдиметиламінохлориду (ПДДА-СІ) виконували шляхом змішування попередньо отриманих 5 %-вих розчинів в H_2O за температури 22 ± 2 °С, взятих у еквімолярному співвідношенні (у розрахунку на сухий залишок поліелектролітів), що контролювали за допомогою кондуктометра (Mettler Toledo MPC22 7 рН Conductivity Meter). Змішування 5 %-вих водних розчинів ПСС і ПДДА-СІ виконували протягом 2 год. за $T=22 \pm 1$ °С. У процесі формування ПЕК утворення згустків не спостерігали. Половину сформованого в H_2O поліелектролітного комплексу, як і 5 %-ві розчини в H_2O вихідних ПСС і ПДДА-СІ, виливали на політетрафторетиленову пластину і сушили за $T=22 \pm 2$ °С до постійної маси. Другу половину водного розчину цього ПЕК також виливали на політетрафторетиленову пластину і сушили до постійної маси (за $T=22 \pm 2$ °С) між пластинами плоского конденсатора за напруженості постійного електричного поля (ПЕП) $1 \cdot 10^6$ В/м. Висушені плівки (без дії та під дією ПЕП) зразків ПЕК мали вигляд напівпрозорих плівок жовто-коричневого кольору.

Структуру зразків аніонного і катіонного поліелектролітів, а також двох зразків стехіометричного ПЕК досліджували методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів в інтервалі кутів (2θ) від 3 до 40°. Проведення досліджень виконували за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07 у режимі проходження первинного пучка рентгенівських променів крізь товщину зразка полімерної плівки.

Дослідження проводили в CuK_{α} -випромінюванні (довжина хвилі $\lambda=0,154$ нм), монохроматизованого Ni-фільтром, за $T=22 \pm 2$ °С.

Термомеханічні дослідження проводили за допомогою установки УИП-70 в інтервалі температур від

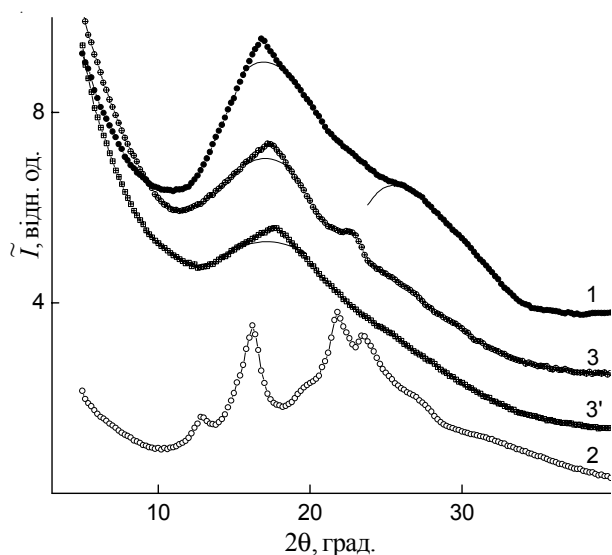


Рис. 1. Профілі ширококутових рентгенівських дифрактограм: 1 – ПСС; 2 – ПДАДМА-СІ; 3 – ПЕК; 3' – ПЕК у ПЕП

20 до 350 °С зі швидкістю нагрівання зразка полімеру 2,5 град./хв. Дослідження проводили в режимі пенетрації. Навантаження на всі зразки дорівнювало 0,5 МПа. **Результати дослідження та їх обговорення.**

При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм (рис. 1) виявлено, що як аніонний і катіонний поліелектроліти, так і вихідний та підданий дії постійного електричного поля зразки ПЕК мають певний рівень кристалічності. Так, на рентгенівській дифрактограмі слабкого аніонного поліелектроліту (ПСС) мають прояв два дифракційні максимуми різної інтенсивності із кутовим положенням ($2\theta_m$) близько 16,8 і 25,8°. Враховуючи значну їх кутову напівширину, ці дифракційні максимуми мають дифузний тип (аморфні гало), вершини яких показано тонкими лініями (крива 1). Крім цього, гостра вершина більш інтенсивного дифузного максимуму ($2\theta_m \approx 16,8^\circ$) свідчить про існування в об'ємі аніонного поліелектроліту малої кількості областей з псевдокристалічною структурою. Оцінка відносного рівня кристалічності структури ПСС ($X_{кр}$), яку виконали за методом Метьюза [9]:

$$X_{кр} = Q_{кр} / (Q_{кр} + Q_{ам}) \cdot 100,$$

де: $Q_{кр}$ – площа дифракційних максимумів, які характеризують кристалічну структуру, а $Q_{кр} + Q_{ам}$ – площа всієї дифрактограми в інтервалі кутів розсіювання ($2\theta_1 \div 2\theta_2$), в якому має прояв аморфно-кристалічна структура, показала, що цей поліелектроліт має величину $X_{кр} \sim 3$ % (таблиця).

Виходячи із кількості атомів, а відповідно і електронів (без урахування ковалентно зв'язаних атомів водню (протонів)), прийшли до висновку, що прояв більш інтенсивного дифракційного максимуму ($2\theta_m \approx 16,8^\circ$) на дифрактограмі ПСС характеризує (на відміну від атактичного полістиролу) ближній трансляційний порядок фрагментів бічних фенільних ядер із сульфонатними групами, тоді як прояв менш інтенсивного дифракційного максимуму ($2\theta_m \approx 25,8^\circ$) – ближнє упорядкування при трансляції у просторі фрагментів основних макроланцюгів. Така зміна кутового положення і співвідношення інтенсивностей двох аморфних гало на дифрактограмі ПСС, порівняно із атактичним полістиролом [9], зумовлена лише наявністю сульфонатних груп, прищеплених до бічних фенільних ядер, і міжмолекулярних (кулонівських) взаємодій між ними.

Таблиця. Параметри структури та термомеханічних властивостей аніонного і катіонного поліелектролітів, а також зразків вихідного і підданого дії ПЕП поліелектролітного комплексу

Зразок	$X_{кр}$, %	L , нм	$T_{сг}$, °С	$T_{м}$, °С
ПСС	3	–	62	252
ПДДА-СІ	40	5	58	316*
ПЕК	10	~7	105	~342*
ПЕК(ПЕП)	5	–	97	283

*Для ПДДА-СІ і ПЕК це температура плавлення кристалічної фази.

На відміну від слабого аніонного поліелектроліту, сильний катіонний поліелектроліт (ПДДА-Cl) має добре виявлену аморфно-кристалічну структуру, про що свідчить прояв на фоні асиметричного аморфного гало ($2\theta_m \sim 22,5^\circ$) кількох синглетних і мультиплетних дискретних дифракційних максимумів, які характеризують існування кристалічної структури. Проведена оцінка відносного рівня кристалічності структури цього поліелектроліту виявила, що $X_{кр} \approx 40\%$ (таблиця). Крім цього, також провели оцінку розміру кристалітів (L) за методом Шеррера [10]:

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

де: K – стала, що пов'язана із формою кристалітів (при невідомій формі кристалітів $K=0,89$); β – кутова напівширина i -го дифракційного максимуму. Розрахунки показали, що середній розмір існуючих у об'ємі ПДДА-Cl становить близько 5,0 нм (розрахунки проведені із використанням двох дискретних дифракційних максимумів за $2\theta_m = 16,2$ і $21,7^\circ$ (рис. 1, крива 2)).

При порівнянні рентгенівських дифрактограм вихідного зразка стехіометричного поліелектролітного комплексу (рис. 1, крива 3) з дифрактограмами аніонного і катіонного поліелектролітів (криві 1, 2) видно, що його структура має також деякі особливості, такі як і структури вихідних поліелектролітів (ПСС і ПДДА-Cl), на основі яких він сформований. Зокрема, на рентгенівській дифрактограмі цього зразка ПЕК наявний інтенсивний дифракційний максимум дифузного типу (показаний тонкою лінією), на фоні якого наявний гострий дифракційний максимум, форма якого подібна до форми вершини основного за інтенсивністю дифракційного максимуму на дифрактограмі ПСС, тобто в об'ємі цього зразка ПЕК також є незначна частка псевдокристалічних областей. Однак положення ($2\theta_m = 17,3^\circ$) гострої вершини дифракційного максимуму на дифрактограмі ПЕК дещо зміщене в область більших кутів розсіювання рентгенівських променів (2θ), порівняно з положенням такої вершини інтенсивного дифузного максимуму на дифрактограмі аніонного поліелектроліту ($2\theta_m = 16,8^\circ$). Крім цього, на фоні інтенсивного дифракційного максимуму на дифрактограмі вихідного зразка ПЕК наявний також дифракційний максимум дискретного типу (судячи за кутовою напівшириною), кутове положення якого ($2\theta_m = 22,6^\circ$) перебуває в області прояву двох дифракційних максимумів дискретного типу ($2\theta_m = 21,7$ і $23,4^\circ$), тобто існує прояв аморфно-кристалічної структури катіонного поліелектроліту (ПДДА-Cl). Оцінка за методом Шеррера розміру кристалітів у об'ємі цього зразка ПЕК (у напрямку кутового положення дифракційного максимуму дискретного типу ($2\theta_m = 22,6^\circ$)) виявила, що він незначною мірою перевищує середній розмір кристалітів ПДДА-Cl (таблиця).

На відміну від вихідного зразка ПЕК, зразок ПЕК, висушений під дією ПЕП, не має прояву на його рентгенівській дифрактограмі (рис. 1, крива 3') кристаліч-

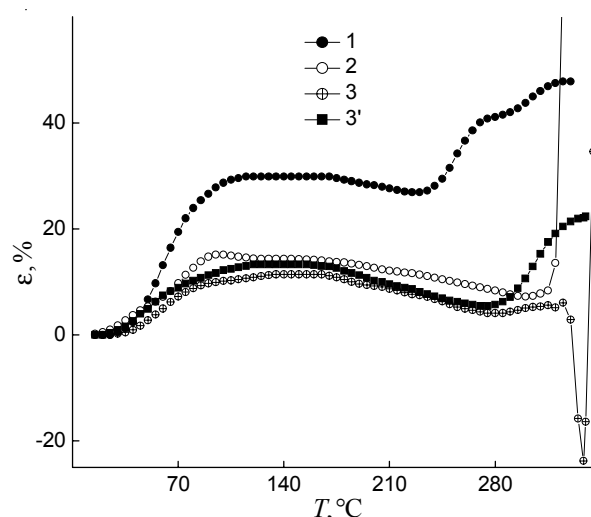


Рис. 2. Термомеханічні криві: 1 – ПСС; 2 – ПДДА-Cl; 3 – ПЕК; 3' – ПЕК у ПЕП

ної структури катіонного поліелектроліту. Однак над єдиним дифузним дифракційним максимумом (вказаний тонкою лінією) цього зразка ПЕК має місце гостра вершина, яка менш виражена та зміщена в область більших значень 2θ ($2\theta_m = 17,7^\circ$), ніж на дифрактограмі вихідного зразка ПЕК (рис. 1, криві 3, 3'). Прояв цієї вершини на фоні аморфного гало характеризує існування в його об'ємі незначної кількості областей з псевдокристалічною структурою (проявом дальнього порядку в розміщенні фрагментів макромолекул аніонного поліелектроліту). Як видно з даних таблиці, рівень кристалічності цього зразка ПЕК не перевищує 5%.

Важливі відомості про протилежно заряджені поліелектроліти та обидва зразки поліелектролітного комплексу отримані також методом термомеханічного аналізу. При співставленні термомеханічних кривих (рис. 2) аніонного та катіонного поліелектролітів і двох зразків ПЕК (вихідного та підданого дії постійного електричного поля) добре видно, що слабкий аніонний поліелектроліт (ПСС) найбільш здатний до деформації (ϵ) при нагріванні, порівняно із сильним катіонним поліелектролітом (ПДДА-Cl) і двома зразками ПЕК, величина деформації яких практично однакова в інтервалі температур $20 \div 280^\circ\text{C}$ (рис. 2, криві 2–4). Проведене визначення середньоінтервальних значень температури склування (T_c) протилежно заряджених поліелектролітів та обох зразків ПЕК показало, що величина T_c зразків ПЕК вища, порівняно з відповідними значеннями аніонного і катіонного ПЕ (таблиця).

При співставленні термомеханічних кривих досліджуваних полімерів також виявлено, що зразки поліелектролітів та обидва зразки ПЕК мають процес усадки в інтервалі температур від 165 до 220°C (для ПСС) чи до 295°C (для ПДДА-Cl) або до 270°C (для зразків ПЕК), про що свідчить поступове зменшення їх деформації у вказаних інтервалах температур. Після процесу усадки в об'ємі аніонного поліелектроліту та

ПЕК, підданого дії ПЕП, настає процес в'язкої течії, тоді як катіонний поліелектроліт має прояв температури плавлення кристалічної фази (кристалітів), а вихідний зразок ПЕК має прояв докристалізації, ймовірно, частини катіонного поліелектроліту, яка брала участь в інтермолекулярних іонних групах (в інтервалі температур 325–343 °С), із наступним їх плавленням за $T > 343$ °С (таблиця).

Висновки.

Проведені дослідження структури і термомеханічних

властивостей двох зразків поліелектролітного комплексу виявили, що зразок ПЕК, підданий дії постійного електричного поля, має аморфну структуру зі слабким проявом псевдокристалічної структури, притаманної аніонному поліелектроліту, а також нижчі температурні показники (температур склування та переходу у в'язко-текучий стан), порівняно із вихідним аналогом, який має прояв структури аніонного і катіонного поліелектролітів.

Література

1. *Kabanov V.A.* Polyelectrolyte complexes in solution and in condensate state. *Progress of chemistry*, 2005, **74**, no. 1: 5–23 (in Russia).
2. *Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Reineker P.* Stoichiometric polyelectrolyte complexes of ionic block copolymers and oppositely charged polyions. *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, no. 19: 4902–4910.
3. *Zein A.B., Rogacheva V.B.* Polyelectrolyte complexes. Chapter 1. In book: *Progress of chemistry and of physics of polymers*. Eds. A.A. Berlins and V.A. Kabanovs. Moscow: Chemistry, 1977: 3–30 (in Russia).
4. *Kabanov V.A.* Fundamentals of polyelectrolyte complex in solution and the bulk. Chapter 2. In book: *Multilayer thin films*. Eds. G. Deher, J.B. Schlenoff. Weinheim: Wiley, VCH, 2003: 47–86.
5. *Dinu I.A., Mihai M., Dragan E.S.* Comparative study on the formation and flocculation properties of polyelectrolyte complex dispersions based on synthetic and natural polycations. *Chem. Eng. J.*, 2010, **160**, no. 1: 115–121.
6. *Petzold G., Nebel A., Buchhammer H.-M., Lunkwitz K.* Preparation and characterization of different polyelectrolyte complexes and their application as flocculants. *Coll. Polym. Sci.*, 1998, **276**, no. 2: 125–130.
7. *Ageev E.P., Kotova C.L., Skorikova E.E., Zein A.B.* Pervaporation membranes based on polyelectrolyte complexes of chitosane and polyacrylate acid. *Visokomolekulare Soedinenie. Part.A*, 1996, **38**, no. 2: 323–329 (in Russia).
8. *Dautzenberg H., Schuldt U., Lerche D. et al.* Size exclusion of polyelectrolyte complex microcapsules prepared from sodium cellulose sulphate and poly(diallyldimethylammonium chloride). *J. Membr. Sci.*, 1999, **162**, no. 1–2: 165–171.
9. *Martinov B.A., Vilechganina K.A.* X-ray analysis of polymers. Leningrad: Chemistry, 1972.
10. *Guinier A.* X-ray diffraction: In crystals, imperfect crystals and amorphous bodies. USA: Freeman W.H. and Company, 1963.

Надійшла до редакції 18 липня 2017 р.

Влияние электрического поля на структуру и термомеханические свойства полиэлектролитного комплекса на основе полистиролсульфоната и поли(диаллилдиметиламино)хлорида

В.И. Штомпель, В.Л. Демченко, С.В. Рябов

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

Методами широкоугольной рентгенографии и термомеханического анализа исследованы структура и термомеханические свойства исходного и подверженного действию постоянного электрического поля ($E=1 \cdot 10^6$ В/м) образцов полиэлектролитного комплекса (ПЭК). Установлено, что образец ПЭК, который подвержен действию электрического поля, имеет аморфную структуру со слабым проявлением псевдокристаллической структуры анионного полиэлектролита и имеет более низкие значения температур стеклования и вязкого течения, по сравнению с исходным образцом ПЭК, аморфно-кристаллическая структура которого имеет проявление структуры анионного и катионного полиэлектролитов.

Ключевые слова: электрическое поле, полиэлектролитный комплекс, широко- и малоугловая рентгенографии, термомеханический анализ.

Influence of electrical field on structure and thermomechanical properties of polyelectrolyte complex based on poly-4-styrenesulfonic acid and polydiallildimethylammonium chloride

V.I. Shtompel, V.L. Demchenko, S.V. Riabov

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

In this paper structure and thermomechanical properties of two samples (initial and subjected to current electrical field ($E=1 \cdot 10^6$ В/м)) of polyelectrolyte complex based on poly-4-styrenesulfonic acid and polydiallildimethylammonium chloride were investigated. Using methods of wide-angle x-ray diffraction and thermomechanical analysis structure and properties of initial and subjected to current electrical field samples polyelectrolyte complex (PEC) were explored. It was established what sample PEC that expose action electrical field have amorphous structure with slight development of pseudo crystallinity structure of anionic polyelectrolyte and more low significance of glass temperature and viscous flow temperature compared initial sample. This sample PEC have amorphous-crystallinity structure with development structure of anionic and cationic polyelectrolytes.

Key words: electric field, polyelectrolyte complex, wide- and small x-ray scattering, thermomechanical analysis.