

УДК 541(49+64):539.2:537.63

## ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНОЇ ОРГАНІЗАЦІЇ ТА ТЕРМОМЕХА- НІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ ПЕКТИН–Ag<sup>0</sup>–П4ВП, СФОРМОВАНИХ ПІД ДІЄЮ ПОСТІЙНОГО МАГНЕТНОГО ПОЛЯ

В. Л. ДЕМЧЕНКО

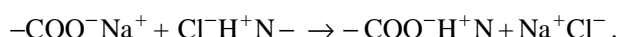
*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ*

За допомогою комплексу структурних методів і термомеханічного аналізу досліджено вплив постійного магнетного поля на особливості структури та термомеханічні властивості наноконкомпозитів пектин–Ag<sup>0</sup>–П4ВП. Методами рентгеноструктурного аналізу встановлено, що під час хімічного відновлення катіонів Ag<sup>+</sup> у поліелектроліт-металічних комплексах під дією постійного магнетного поля утворюється наноконкомпозит на основі поліелектролітного комплексу пектин–П4ВП і наночастинок Ag<sup>0</sup>, але з більшим вмістом металічного срібла, ніж за відсутності поля. Виявлено, що під дією поля виникають срібловмісні наноконкомпозити зі значно вищими значеннями температури склування та нижчими температури переходу у в'язко-текучий стан, а також схильніші до відносної деформації.

**Ключові слова:** *поліелектролітний комплекс, поліелектроліт-металічний комплекс, наноконкомпозит, структура, термомеханічні властивості, магнетне поле.*

Введенням у полімерну матрицю частинок металу нанометрового розміру можна створювати матеріали з новими сенсорними, оптичними, електрофізичними, магнетними, механічними і каталітичними властивостями [1–6]. Інноваційним і перспективним методом отримання металовмісних наноконкомпозитів з контрольованою структурою і поліпшеними фізико-механічними властивостями є відновлення іонів металів (Me<sup>n+</sup>) в поліелектроліт-металічних комплексах (ПМК) під дією постійних фізичних полів [7–9]. Тому нижче досліджено структуру та термомеханічні властивості срібловмісних наноконкомпозитів, сформованих у результаті хімічного відновлення катіонів Ag<sup>+</sup> у ПМК пектин–Ag<sup>+</sup>–П4ВП під дією постійного магнетного поля.

**Матеріал та методика досліджень.** Щоб одержати поліелектролітні комплекси (ПЕК), використовували сильні поліелектроліти (ПЕ): аніонний – натрієву сіль пектину (Na-пектин), який отримували, змішуючи цитрусовий пектин виробництва “Cargill Deutschland GmbH” (Німеччина),  $M = 3 \cdot 10^4$ , з NaOH, і катіонний – гідрохлорид полі(4-вінілпіридину) (П4ВП–Cl), який одержували протонуванням піридинових циклів полі(4-вінілпіридину) (виробництва фірми “Aldrich”,  $M_w = 6 \cdot 10^4$ ) соляною кислотою. Плівки ПЕК формували, змішуючи 5% водні розчини Na-пектину і П4ВП–Cl у заданому мольному співвідношенні (МС) при  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ :



Під час змішування водних розчинів аніонного й катіонного ПЕ практично миттєво утворювалися згустки – прояв перебігу процесів молекулярного “впізнання” і самозбирання протилежно заряджених макромолекул ПЕ [10]. Згустки (ПЕК) формували у вигляді тонких плівок на політетрафторетиленових (ПТФЕ)

пластинах і сушили при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  до сталої маси, потім відмивали у дистильованій воді до нейтрального рН і знову сушити за тієї ж температури до сталої маси. Товщина плівок 100...500  $\mu\text{m}$ .

Зразки ПМК отримували, занурюючи прозорі безбарвні плівки ПЕК у водний розчин солі  $\text{AgNO}_3$  з концентрацією 0,1 mol/l, які набували темно-червоного кольору. Відновлювали катіони  $\text{Ag}^+$  в об'ємі ПМК за допомогою  $\text{NaBH}_4$  (МС  $[\text{BH}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 6$ ) у лужному середовищі з рН 10,8 у суміші розчинників вода-ізопропанол (4:1 vol.%) упродовж 3 h при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  (до припинення виділення бульбашок газу). Концентрація  $\text{NaBH}_4$  у водно-спиртовому розчині 0,1 mol/l. У результаті відновлення плівки ПЕК, які містили  $\text{AgNO}_3$ , змінювали колір на темно-коричневий з металевим блиском.

Відновлювали катіони  $\text{Ag}^+$  в об'ємі ПМК як у вихідному стані, так і під дією постійного магнетного поля (ПМП) між полюсами електромагнета ( $B = 0,2$  Т) упродовж 3 h при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . При цьому поверхню плівки орієнтували перпендикулярно до напрямку силових ліній поля. Сорбційну ємність ( $A$ , mmol/g) плівок обчислювали за формулою [11]

$$A = (C_{\text{in}} - C_{\text{eg}})V/m,$$

де  $m$  – наважка сорбенту;  $V$  – об'єм розчину;  $C_{\text{in}}$  і  $C_{\text{eg}}$  – початкова й рівноважна концентрація іонів металу. Встановлено, що ємність  $A(\text{AgNO}_3)$  досліджуваних плівок становить 2,2 mmol/g.

Особливості аморфної та аморфно-кристалічної структури ПЕК, ПМК і нанокомпозитів вивчали методом ширококутової рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-4-07.

Гетерогенну структуру (на нанорозмірному рівні) полімерних систем досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою камери КРМ-1, оснащеної щілинним коліматором первинного пучка випромінювання, виконаним за методом Краткі. Геометричні параметри камери задовольняють умову нескінченної висоти первинного пучка [12]. Профілі інтенсивності нормували за об'ємом розсіювання рентгенівських променів і чинником послаблення первинного пучка зразком. Всі рентгеноструктурні дослідження виконували в  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром, при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Для термомеханічних випробувань полімерних систем використовували метод пенетрації в режимі одновісного постійного навантаження ( $\sigma = 0,5$  МПа) на установці УИП-70М. Зразки лінійно нагрівали зі швидкістю  $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$  у температурному інтервалі від 0 до  $+300^\circ\text{C}$ .

**Результати та їх обговорення.** Порівнюючи ширококутові рентгенівські дифрактограми катіонного та аніонного ПЕК, на основі яких формували ПЕК (рис. 1а), виявили, що катіонний має близьке упорядкування під час трансляції у просторі як основних макромолекулярних ланцюгів, так і їхніх бічних відгалужень – піридинових циклів (крива 1), тоді як пектин – аморфно-кристалічну структуру (криві 3, 4).

Аналіз атомного складу макромолекул П4ВП засвідчив, що малоінтенсивний максимум за кута падіння променя  $2\theta_{\text{max}} \sim 10,6^\circ$  характеризує близьке упорядкування основних макроланцюгів, а за  $2\theta_{\text{max}} \sim 19,7^\circ$  – піридинових циклів (рис. 1, крива 1). При цьому середня відстань між основними макроланцюгами, згідно з рівнянням Брегга:

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

де  $\lambda$  – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання ( $\lambda = 1,54$  Å для  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання), яка становить 8,3 Å, тоді як бреггівський період чергування у просторі піридинових циклів 4,5 Å.

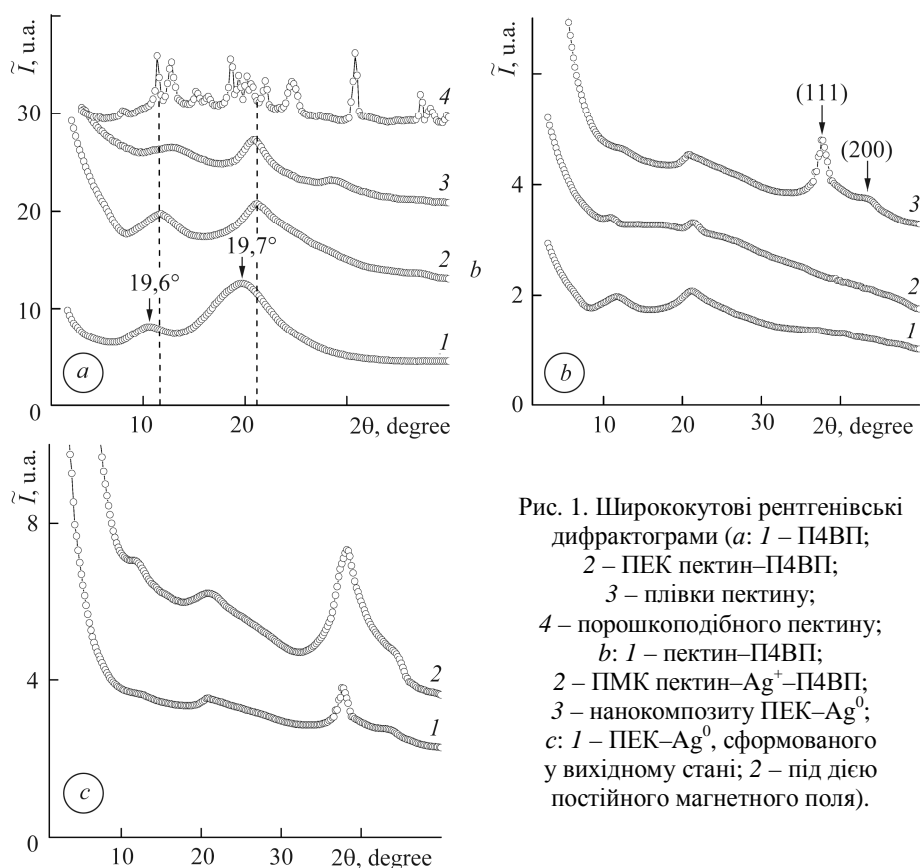


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми (a: 1 – П4ВП; 2 – ПЕК пектин–П4ВП; 3 – плівки пектину; 4 – порошкоподібного пектину; b: 1 – пектин–П4ВП; 2 – ПМК пектин–Ag<sup>+</sup>–П4ВП; 3 – нанокompозиту ПЕК–Ag<sup>0</sup>; c: 1 – ПЕК–Ag<sup>0</sup>, сформованого у вихідному стані; 2 – під дією постійного магнетного поля).

Fig. 1. WAXS patterns of (a: 1 – poly(4-vinylpyridine) (P4VP); 2 – polyelectrolyte complexes (PEC) pectin–P4VP; 3 – pectin film; 4 – pectin powder; b: 1 – PEC pectin–P4VP; 2 – polyelectrolyte-metallic complex (PEMC) pectin–Ag<sup>+</sup>–P4VP; 3 – PEC–Ag<sup>0</sup> nanocomposite; c: 1 – PEC–Ag<sup>0</sup> nanocomposite formed in the initial state; 2 – under magnetic field constant).

На рентгенівській дифрактограмі порошкоподібного зразка пектину (рис. 1a, крива 4) є велика кількість синглетних і мультиплетних дифракційних максимумів на фоні уявного аморфного гало з вершиною за кута  $2\theta_m \sim 16,8^\circ$ , які вказують на його аморфно-кристалічну структуру. Відносна кристалічність пектину за методом Метьюза [13]

$$X_{cr} = Q_{cr} (Q_{cr} + Q_{am})^{-1} \cdot 100,$$

де  $Q_{cr}$  – площа дифракційних максимумів, які характеризують кристалічну структуру полімеру;  $Q_{cr} + Q_{am}$  – площа всієї дифрактограми в інтервалі кутів розсіювання ( $2\theta_1 \div 2\theta_2$ ), в якому проявляється аморфно-кристалічна структура полімеру. За методом Шеррера [14] ефективний розмір кристалітів пектину

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

де  $K$  – стала, пов'язана з формою кристалітів (за невідомої їх форми  $K = 0,9$ ), а  $\beta$  – кутова напівширина (ширина на половині висоти) синглетного дифракційного максимуму дискретного типу (для розрахунків використовували синглетні дифракційні максимуми за  $2\theta_m = 18,7$  і  $30,8^\circ$ ).

Однак рентгенівська дифрактограма зразка пектину у вигляді плівки, сформованої з 5%-го водного розчину, як і під час формування ПЕК, має лише контури основних за інтенсивністю груп дифракційних максимумів, присутніх на диф-

рактограмі порошкоподібного зразка (рис. 1а, криві 3 і 4), що свідчить про низьку швидкість кристалізації пектину, а також релаксацийний характер структуроутворення в полімерах.

ПЕК, утворений еквімольною кількістю пектину і П4ВП, має близьке упорядкування під час трансляції у просторі фрагментів протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгів ПЕ, які входять до його складу. На це вказує дифракційний максимум дифузного типу при  $2\theta_m \sim 21,2^\circ$  на рентгенівській дифрактограмі зразка ПЕК (рис. 1а, крива 2). Середній період близького упорядкування фрагментів комплементарних макромолекулярних ланцюгів протилежно заряджених ПЕ в об'ємі ПЕК (середня бреггівська відстань між макромолекулярними ланцюгами аніонного і катіонного ПЕ в об'ємі ПЕК) 4,2 Å. Привертає увагу той факт, що на дифрактограмі ПЕК, сформованого еквімольною кількістю пектину і П4ВП, змінюється кутове положення вторинного за інтенсивністю дифракційного максимуму (з  $10,6^\circ$  до  $11,8^\circ$ ) порівняно з чистим П4ВП (рис. 1а, криві 1, 2). При цьому середня відстань  $d$  між основними макроланцюгами П4ВП у складі ПЕК, згідно з рівнянням Брегга, зменшується з 8,3 до 7,5 Å.

Під час формування ПМК типу пектин– $\text{Ag}^+$ –П4ВП дифракційна картина змінюється. З'являється малоінтенсивний дифракційний максимум дифузного типу при  $2\theta_m \approx 11,0^\circ$  (рис. 1б, крива 2), який згідно з працею [13] характеризує в цій системі поліелектроліт-металічні комплекси. За кутовим його положенням на рентгенівській дифрактограмі ПМК середня бреггівська відстань  $d$  між макромолекулярними ланцюгами ПЕ, координуваних катіонами  $\text{Ag}^+$ , становить 8,0 Å. Тут, якщо  $2\theta_m \approx 21,4^\circ$ , зменшується інтенсивність дифракційного максимуму, який характеризує близьке упорядкування під час трансляції у просторі фрагментів протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгів пектину та П4ВП, які входять до складу ПЕК. Це свідчить про перетворення поліелектролітних комплексів пектин–П4ВП у ПМК пектин– $\text{Ag}^+$ –П4ВП (криві 1, 2).

Після відновлення катіонів  $\text{Ag}^+$  у ПМК за допомогою  $\text{NaBH}_4$  (МС  $[\text{BH}_4^-]$  :  $[\text{Ag}^+] = 6$ ) з утворенням наноконкомпозиту на основі ПЕК і  $\text{Ag}^0$  на рентгенівській дифрактограмі останнього (рис. 1б, крива 3) інтенсивність дифракційного максимуму, який характеризує ПМК, послаблюється. Він суттєво зміщується в область більших кутів розсіювання рентгенівських променів ( $2\theta$  від  $11,0^\circ$  до  $12,6^\circ$ ), що свідчить про зменшення середньої бреггівської відстані між макроланцюгами, координуваними катіонами  $\text{Ag}^+$ , з 8,0 до 7,0 Å. Крім того, збільшується інтенсивність дифракційного максимуму при  $2\theta_m \approx 20,8^\circ$ , який характеризує структуру ПЕК пектин–П4ВП. Також з'являються два інтенсивні дифракційні максимуми при  $2\theta_m \sim 37,8^\circ$  і  $43,6^\circ$ , що відповідають кристаліграфічним площинам гранецентрованої кубічної ґратки срібла, з індексами (111) і (200), відповідно, і підтверджують присутність металічного срібла в системі.

Оцінка ефективного розміру кристалітів наночастинок  $\text{Ag}^0$  в об'ємі ПЕК за методом Шеррера продемонструвала, що  $L \sim 4$  nm (для розрахунків використовували дифракційні максимуми при  $2\theta_m \sim 37,8^\circ$  і  $43,6^\circ$  (1б, крива 3).

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідного і сформованого під дією постійного магнетного поля наноконкомпозитів виявив, що хімічне відновлення катіонів  $\text{Ag}^+$  в ПМК тут відбуваються з утворенням наноконкомпозиту ПЕК– $\text{Ag}^0$ , але з більшим вмістом металічного срібла, ніж за відсутності поля (рис. 1с, криві 1, 2). На дифрактограмі наноконкомпозиту нема малоінтенсивного дифракційного максимуму при  $2\theta_m \sim 12,6^\circ$ , який свідчить про існування ПМК, збільшення інтенсивності дифракційного максимуму при  $2\theta_m \sim 20,8^\circ$ , що характеризує структуру ПЕК пектин–П4ВП, та ріст інтенсивності дифракційних максимумів при  $2\theta_m \sim 37,8^\circ$  і  $43,6^\circ$ , які описують структуру металічного срібла.

Виявлені особливості зміни структурної організації під час формування полімерних систем ПЕК → ПМК → наноккомпозит ПЕК–Ag<sup>0</sup> → наноккомпозит ПЕК–Ag<sup>0</sup> (ПМП) є підставою для дослідження гетерогенного стану їх структури.

Під час аналізу профілів малокутового розсіювання рентгенівських променів полімерних систем різного типу, поданих у вигляді залежностей  $\tilde{I}$  від  $q$  (рис. 2), так і  $s^3\tilde{I}$  від  $s^3$  [15, 16], де  $\tilde{I}$  – інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, а  $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta = 2\pi s$ , встановили, що їм притаманна гетерогенна структура, тобто в їхньому об'ємі існує контраст 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 ПЕК, ПМК та наноккомпозитів, сформованих у вихідному стані та під дією магнетного поля, є щонайменше два типи областей гетерогенності з різною локальною електронною густиною  $\rho$ . Зауважимо, що інтенсивність розсіювання, а отже, і величина  $\Delta\rho$  зростають для цих систем у послідовності ПЕК пектин–П4ВП → ПМК пектин–Ag<sup>+</sup>–П4ВП → наноккомпозит ПЕК–Ag<sup>0</sup> → наноккомпозит ПЕК–Ag<sup>0</sup> (ПМП) (криві 1–4). Водночас відсутність прояву інтерференційного максимуму на всіх профілях інтенсивності вказує на стохастичний характер розміщення у просторі різного типу областей гетерогенності.

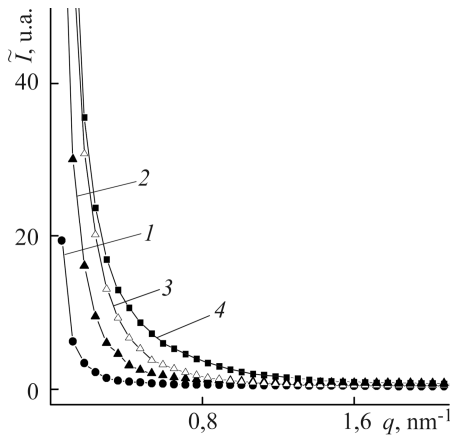


Рис. 2. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання зразків ПЕК пектин–П4ВП (1), ПМК пектин–Ag<sup>+</sup>–П4ВП (2) та наноккомпозиту ПЕК–Ag<sup>0</sup>, сформованого у вихідному стані (3) та під дією постійного магнетного поля (4').

Fig. 2. SAXS-intensity profiles patterns of PEC pectin–P4VP (1), PEMC pectin–Ag<sup>+</sup>–P4VP (2), and PEC–Ag<sup>0</sup> nanocomposite formed in the initial state (3) and under magnetic field constant (4').

Для напівкількісної оцінки відносного рівня гетерогенності структури досліджуваних полімерних систем порівнювали значення їх інваріанта Порода  $Q'$  [17]

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

яке не залежить (інваріантне) від форми областей гетерогенності та безпосередньо пов'язане зі середньоквадратичним значенням флуктуації електронної густини ( $\langle\Delta\rho^2\rangle$ ) в об'ємі двофазової системи:

$$Q'^{\infty} \langle\Delta\rho^2\rangle,$$

де  $\langle\Delta\rho^2\rangle = \phi_1\phi_2(\rho_1 - \rho_2)^2$ , при цьому  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  і  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  – об'ємна частка і електронна густина областей гетерогенності ( $\phi_1 + \phi_2 = 1$ ). Порівнюючи значення інваріанта  $Q'$  (див. таблицю), виявили, що відносний рівень гетерогенності структури суттєво зростає у послідовності, наведеній вище. Привертає увагу факт, що гетерогенність наноккомпозиту, сформованого під дією постійного магнетного поля, значно вища, ніж наноккомпозиту, сформованого у вихідному стані (без дії поля). Це повністю корелює з даними ширококутової рентгенографії (див. таблицю і рис. 1с).

**Структурні параметри та температурні переходи досліджуваних полімерних систем**

Зразок	$l_p$ , nm	$Q'$ , u.a	$T_g$	$T_f$	$\epsilon$ , % ( $T = 140^\circ\text{C}$ )
			°C		
ПЕК	35	10	63	207	23
ПМК	43	24	57	199	18
ПЕК–Ag <sup>0</sup>	15	39	65	212	10
ПЕК–Ag <sup>0</sup> (ПМП)	9	58	77	204	24

Ефективний розмір (порядок величини) областей гетерогенності в об'ємі досліджуваних полімерних систем оцінювали за відомим методом [15, 16], розраховуючи діапазон гетерогенності (range of inhomogeneity)  $l_p$ , безпосередньо пов'язаний з усередненим діаметром областей гетерогенності ( $\langle l_1 \rangle$ ,  $\langle l_2 \rangle$ ) у двофазній системі:

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

Виявили, що за переходу від ПЕК до ПМК він збільшується, тоді як за переходу від ПМК до нанокompозиту ПЕК–Ag<sup>0</sup> зменшується практично втричі. Під час відновлення катіонів Ag<sup>+</sup> у ПМК під дією постійного магнетного поля з подальшим утворенням нанокompозиту зароджуються значно менші області гетерогенності, ніж за його формування у вихідному стані (див. таблицю).

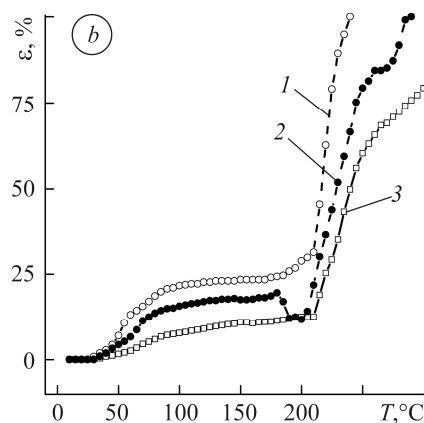
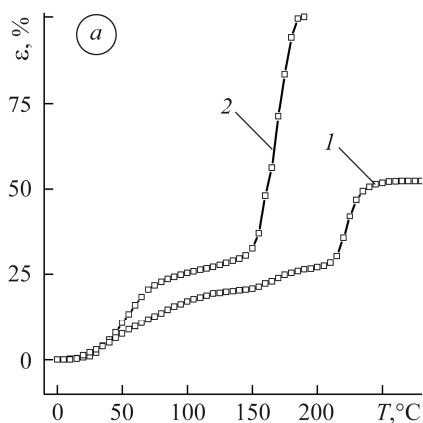
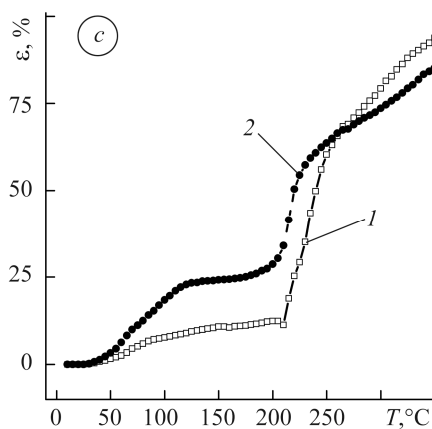


Рис. 3. Термомеханічні криві  
(a: 1 – пектину; 2 – П4ВП;  
b: 1 – ПЕК пектин–П4ВП;  
2 – ПМК пектин–Ag<sup>+</sup>–П4ВП;  
3 – нанокompозиту ПЕК–Ag<sup>0</sup>;  
c: 1 – нанокompозиту ПЕК–Ag<sup>0</sup>,  
сформованого у вихідному стані та  
2 – під дією постійного магнетного поля).

Fig. 3. Thermomechanical curves  
(a: 1 – pectin; 2 – P4VP;  
b: 1 – PEC pectin–P4VP;  
2 – PEMS pectin–Ag<sup>+</sup>–P4VP;  
3 – PEC–Ag<sup>0</sup> nanocomposite;  
c: 1 – PEC–Ag<sup>0</sup> nanocomposite  
formed in the initial state and  
2 – under magnetic field constant).



Крім структурної організації полімерних систем, досліджували їхню термомеханічну поведінку. Аналізом термомеханічної кривої пектину (рис. 3а) виявили, що в діапазоні від 15 до 125°C відбувається його склування, тоді як в інтервалі від 150 до 250°C існує температурний перехід, пов'язаний із плавленням кристалітів (крива 1) [18]. Тому під час плавлення кристалічної фази пектину маємо стрибок деформації [19]. На противагу аніонному ПЕ термомеханічна крива П4ВП має класичний вигляд із температурою склування в діапазоні від 25 до 80°C та текучості – від 140 до 190°C (крива 2).

Термомеханічна крива ПЕК пектин–П4ВП, утвореного еквімолярною кількістю аніонного та катіонного ПЕ, подібна до термомеханічної кривої П4ВП із температурою склування в діапазоні від 25 до 90°C і температурою текучості від 170 до 240°C (рис. 3б, крива 1). За переходу від поліелектролітних комплексів пектин–П4ВП до поліелектроліт-металічних пектин–Ag<sup>+</sup>–П4ВП на термомеханічній кривій останнього з'являється температурний перехід при 195°C, пов'язаний з плавленням солі AgNO<sub>3</sub> в об'ємі ПЕК (крива 2). Тобто можна зробити висновок, що в інтервалі 165...195°C послідовно відбуваються руйнування ПМК, перехід солі (AgNO<sub>3</sub>) з іонної форми в кристалічну і її плавлення. За переходу від ПЕК до ПМК і нанокompозиту ПЕК–Ag<sup>0</sup> відносна деформація знижується (рис. 3б).

За термомеханічними кривими полімерних систем (рис. 3б) визначили середньоінтервальні значення температури склування, температуру текучості й відносну деформацію (у високоеластичному стані при  $T = 140^\circ\text{C}$ ) (див. таблицю). Встановили (рис. 3с), що нанокompозит ПЕК–Ag<sup>0</sup>, сформований під дією постійного магнетного поля, має вищу температуру склування  $T_g$  і відносну деформацію  $\epsilon$ , ніж отриманий у вихідному стані без дії поля (див. таблицю).

### ВИСНОВКИ

Методами рентгеноструктурного аналізу зафіксовано, що за переходу від ПЕК до ПМК за  $2\theta_m \sim 11,0^\circ$  на рентгенівській дифрактограмі з'являється дифузний максимум, що характеризує поліелектроліт-металічні комплекси у системі пектин–Ag<sup>+</sup>–П4ВП. Виявлено, що в результаті хімічного відновлення катіонів Ag<sup>+</sup> у ПМК за допомогою NaBH<sub>4</sub> під дією постійного магнетного поля формується нанокompозит на основі поліелектролітного комплексу пектин–П4ВП і наночастинок Ag<sup>0</sup>, але з більшим вмістом срібла, ніж за його за відсутності. Термомеханічним аналізом у полімерних системах зафіксовано зміну температури склування  $T_g$  та переходу у в'язко-текучий стан  $T_f$  в ряду:  $T_{g(f)}(\text{ПЕК-Ag}^0) > T_{g(f)}(\text{ПЕК}) > T_{g(f)}(\text{ПМК})$ . Встановлено, що під дією постійного магнетного поля формуються срібловмісні нанокompозити зі суттєво вищими значеннями температури склування та нижчими температури переходу у в'язко-текучий стан, а також схильні до відносної деформації.

*РЕЗЮМЕ.* С помощью комплекса структурных методов и термомеханического анализа исследовано влияние постоянного магнитного поля на особенности структурной организации и термомеханические свойства нанокompозитов пектин–Ag<sup>0</sup>–П4ВП. Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что во время химического восстановления катионов Ag<sup>+</sup> в полиэлектролит-металлических комплексах под действием постоянного магнитного поля образуется нанокompозит на основе полиэлектролитного комплекса пектин–П4ВП и наночастиц Ag<sup>0</sup>, но с большим содержанием металлического серебра, чем при формировании в отсутствие поля. Виявлено, что под его воздействием возникают серебросодержащие нанокompозиты с существенно более высокими значениями температуры стеклования и более низкими температуры перехода в вязкотекучее состояние, а также более склонны к относительной деформации.

*SUMMARY.* Using methods of WAXS and SAXS as well as thermomechanical analysis the effect of constant magnetic field on the structure and thermomechanical properties of

nanocomposites pectin–Ag<sup>0</sup>–P4VP have been investigated. The X-ray analysis methods showed that the chemical reduction of Ag<sup>+</sup> cations in the polyelectrolyte-metal complexes under constant magnetic field form a nanocomposite based on polyelectrolyte complex pectin–P4VP and metallic silver nanoparticles Ag<sup>0</sup>, but with higher content of metallic silver comparing to the formation without the magnetic field effect. The method of thermomechanical analysis shows that under the effect of a constant magnetic field silver filled nanocomposites are formed with significantly higher value of the glass-transition temperature and lower value of viscous state transition temperature, and also with higher ability to the relative deformation.

1. *Metal-containing and metallocsupramolecular polymers and materials* / U. S. Schubert, G. R. Newkome, I. Manners. – ACS: Washington, 2006. – 584 p.
2. *Wohrle D. and Pomogailo A. D. Metal complexes and metals in macromolecules: synthesis, structure and properties.* – Wiley-VCH: Weinheim, 2003. – 686 p.
3. *Pomogailo A. D. and Kestelman V. N. Metallopolymer nanocomposites.* – Springer: New York, 2005. – 578 p.
4. *Yan Y. and Huang J. Corrigendum to “Hierarchical assemblies of coordination supramolecules”* // Coord. Chem. Rev. – 2010. – **254**. – P. 1072–1080.
5. *From triple interpolyelectrolyte-metal complexes to polymer-metal nanocomposites* / A. B. Zein, V. B. Rogacheva, V. I. Feldman, P. Afanasiev, and A. A. Zezin // Adv. Colloid Interface Sci. – 2010. – **158**. – P. 84–93.
6. *Demchenko V., Shtompel' V., and Riabov S. Nanocomposites based on interpolyelectrolyte complex and Cu/Cu<sub>2</sub>O core-shell nanoparticles: Structure, thermomechanical and electric properties* // European Polymer J. – 2016. – **75**. – P. 310–316.
7. *Demchenko V. L. and Shtompel' V. I. Structuring, Morphology, and Thermomechanical Properties of Nanocomposites Formed from Ternary Polyelectrolyte–Metal Complexes Based on Pectin, Polyethyleneimine, and CuSO<sub>4</sub><sup>-</sup>* // Polymer Sci. – 2014. – **56**, № 6. – P. 927–934.
8. *Demchenko V. L., Shtompel' V. I., and Riabov S. V. DC Field Effect on the structuring and thermomechanical and electric properties of nanocomposites formed from pectin–Cu<sup>2+</sup>–polyethyleneimine ternary polyelectrolyte–metal complexes* // Polymer Sci. – 2015. – **57**, № 5. – P. 635–643.
9. *Constant electric and magnetic fields effect on the structuring and thermomechanical and thermophysical properties of nanocomposites formed from pectin–Cu<sup>2+</sup>–polyethyleneimine interpolyelectrolyte–metal complexes* / V. Demchenko, V. Shtompel', S. Riabov, and E. Ly-senkov // Nanoscale Research Letters. – 2015. – **10**. – P. 479–485.
10. *Поліелектролітні комплекси на основі Na-карбоксі-метилцелюлози і поліетиленімін-хлориду: ідентифікація та структура* / В. І. Штомпель, Б. С. Саса, С. В. Рябов, Ю. Ю. Керча, Г. В. Тітов // Полімер. журн. – 2010. – **32**, № 3. – С. 204–209.
11. *Кобілінський С. М., Рябов С. В., Керча Ю. Ю. Модифікація хітозану поліетиленіміном* // Вопр. химии и хим. технологии. – 2008. – № 5. – С. 28–33.
12. *Kratky O., Pilz I., and Schmitz P. J. Absolute intensity measurement of small-angle X-ray scattering by means of a standard sample* // J. Colloid Interface Sci. – 1966. – **21**, № 1. – P. 24–34.
13. *Штомпель В. И., Керча Ю. Ю. Структура линейных полиуретанов.* – К.: Наук. думка, 2008. – 248 с.
14. *Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика* / Пер. с англ. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
15. *Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law* // J. Appl. Cryst. – 1971. – **4**, № 1. – P. 70–73.
16. *Perret R. and Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren* // Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971. – **247**. – S. 835–843.
17. *Porod G. General theory* / Eds.: O. Glatter, O. Kratky // Small-angle x-ray scattering. – London: Acad. Press, 1982. – P. 17–51.
18. *Структурна організація, термомеханічні та електричні властивості поліелектролітних комплексів на основі пектину та поліетиленіміну* / В. Л. Демченко, В. І. Штомпель, С. В. Рябов, Т. А. Поліщук // Полімер. журн. – 2015. – **37**, № 4. – С. 140–148.
19. *Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров.* – М.: Наука, 1979. – 236 с.

Одержано 05.02.2016