

УДК 541.64:547.78

ФОРМУВАННЯ СРІБЛОВМІСНИХ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ ВІДНОВЛЕННЯМ ЙОНІВ Ag^+ В ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТ-МЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСАХ ПІД ДІЄЮ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ

В. Л. ДЕМЧЕНКО

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Методами ширококутової рентгенівської дифракції та малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджено особливості структурної організації наноконкомпозитів пектин- Ag^0 -П4ВП, отриманих під дією постійного електричного поля. Встановлено, що під час хімічного відновлення йонів Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах під дією електричного поля утворюються наноконкомпозити з більшим вмістом металічного срібла, ніж за його відсутності. Методом термомеханічного аналізу виявлено, що такі матеріали, маючи значно вищу температуру склування й нижчу температуру переходу у в'язкотекучий стан, а також здатність до відносної деформації.

Ключові слова: *поліелектролітний та поліелектроліт-металічний комплекси, наноконкомпозит, структура, термомеханічні властивості, електричне поле.*

Вступ. Сучасний розвиток матеріалознавства характеризується створенням нових полімерних матеріалів зі заданими специфічними властивостями для задоволення високих вимог, які висувають під час їх використання у різних галузях медицини, фармакології, електроніки, хімії. Задовольнити такі потреби покликана нанотехнологія. Вводячи в полімерну матрицю частинки металу нанометрового розміру, вдається створити матеріали з новими сенсорними, оптичними, електрофізичними, магнетними, механічними та каталітичними властивостями [1–6].

Новим перспективним методом отримання металовмісних наноконкомпозитів з контрольованою структурою і поліпшеними фізико-механічними властивостями є відновлення йонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах під впливом постійних фізичних полів [7–9].

Тому мета дослідження – вивчити структуру та термомеханічні властивості наноконкомпозитів, сформованих після хімічного відновлення йонів Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах (ПМК) пектин- Ag^+ -П4ВП під дією постійного електричного поля.

Матеріал та методика випроб. Щоб отримати поліелектролітні комплекси (ПЕК), використовували аніонний поліелектроліт – натрієву сіль пектину (Na-пектин), який отримували змішуванням пектину з цитрусової сировини “Cargill Deutschland GmbH” (Німеччина), молекулярна маса $M = 3 \cdot 10^4$ g/mol з NaOH, та катіонний – гідрохлорид полі(4-вінілпіридину) (П4ВП-Cl), який одержували протонуванням піридинових циклів полі(4-вінілпіридину) (виробництва фірми “Aldrich”, середньовагова молекулярна маса $M_w = 6 \cdot 10^4$ g/mol) соляною кислотою.

Для одержання наноконкомпозитів формували плівки на основі ПЕК пектин – П4ВП, потім цими плівками сорбували йони Ag^+ з водних розчинів солі AgNO_3 та хімічно відновлювали (відновник – NaBH_4) їх в об'ємі ПМК як у вихідному стані, так і під дією постійного електричного поля (ПЕП) між пластинами плоского плос-

кого конденсатора ($E = 10^6$ V/m) упродовж 3 h при $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$. При цьому поверхню плівки орієнтували перпендикулярно до силових ліній поля.

Особливості аморфної та аморфно-кристалічної структури ПЕК, ПМК і нанокомпозитів вивчали методом ширококутової рентгенівської дифракції за допомогою приладу ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана “на проходження” первинного пучка рентгенівських променів крізь досліджуваний зразок.

Гетерогенну структуру (на нанорозмірному рівні) полімерних систем досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів, використовуючи камеру КРМ-1, оснащену щільним коліматором первинного пучка випромінювання, виконаним за методом Краткі. Геометричні параметри камери задовольняли умову нескінченної висоти первинного пучка [10]. Профілі інтенсивності нормували на об’єм розсіювання рентгенівських променів і чинник послаблення первинного пучка досліджуваним зразком.

Всі рентгеноструктурні дослідження виконували в $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром, при $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, а термомеханічні – методом penetрації в режимі одновісного постійного навантаження ($\sigma = 0,5$ МПа) на установці УИП-70М. Зразки лінійно нагрівали зі швидкістю $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ в інтервалі від 0 до $+300^\circ\text{C}$.

Результати та їх обговорення. Відомо [11], що пектин має аморфно-кристалічну структуру, тоді як катіонному поліелектроліту П4ВП властиве близьке упорядкування під час трансляції у просторі як основних макромолекулярних ланцюгів, так і їхніх бічних відгалужень – піридинових циклів. ПЕК на основі цих сполук притаманне близьке упорядкуванням фрагментів протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгів поліелектролітів, які входять до його складу. Дифракційна картина змінюється під час формування ПМК пектин– Ag^+ –П4ВП. Інтенсивність дифракційного максимуму за кута $2\theta_m \approx 21,4^\circ$, що характеризує структуру ПЕК, зменшується. З’являється слабоінтенсивний дифракційний дифузійний максимум при $2\theta_m \approx 11,0^\circ$, який свідчить [1] про існування ПМК. Отже, ПЕК пектин–П4ВП перетворився на ПМК пектин– Ag^+ –П4ВП [11].

Під час хімічного відновлення йонів Ag^+ ПМК руйнуються, що вказує на послаблення інтенсивності дифракційного максимуму і значне його зміщення в область більших кутів розсіювання рентгенівських променів (2θ) з $11,0^\circ$ до $12,6^\circ$. Також з’являються два інтенсивні дифракційні максимуми при $2\theta_m \sim 37,8^\circ$ і $43,6^\circ$, що відповідають кристалографічним площинам гранецентрованої кубічної ґратки срібла (111) і (200), відповідно, і підтверджують присутність металічного срібла в системі [11].

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм виявив, що під час хімічного відновлення йонів срібла під впливом ПЕП формуються нанокомпозити пектин– Ag^0 –П4ВП із більшим вмістом металічного срібла, ніж за відсутності поля (рис. 1, криві 1, 2). Про це свідчить збільшення інтенсивності дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 37,8^\circ$ і $43,6^\circ$, які описують структуру металічного срібла. Ці особливості вихідних і сформованих під дією ПЕП нанокомпозитів підштовхнули до дослідження гетерогенного стану їх структури.

Профілі малокутового розсіювання рентгенівських променів вказаних полімерних систем подали у вигляді залежності \tilde{I} від q (рис. 2) і $s^3\tilde{I}$ від s^3 , де \tilde{I} – інтенсивність розсіювання без колімаційної поправки, а $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta = 2\pi\sigma$ – вектор розсіювання [12, 13]. Виявили, що ці системи гетерогенні, тобто в їхньому об’ємі існує контраст електронної густини $\Delta\rho$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ – локальне і середнє її значення). Це означає, що тут присутні щонайменше два типи областей гетерогенності з різною локальною електронною густиною ρ . Примітно, що інтенсивність розсіювання, а отже, величина $\Delta\rho$ зростає для срібловмісних нано-

композитів, сформованих під впливом ПЕП. Водночас відсутність інтерференційного максимуму на профілях інтенсивності вказує на стохастичний характер розміщення у просторі різних областей гетерогенності.

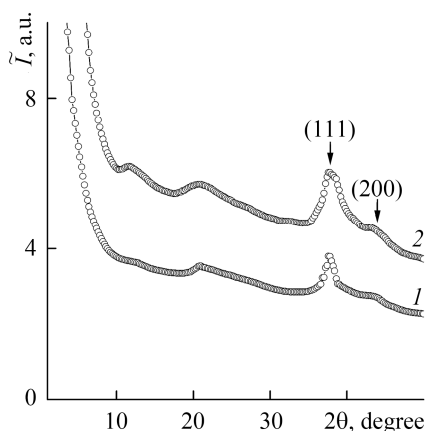


Рис. 1. Fig. 1.

Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми наноконкомпозиту ПЕК–Ag⁰, сформованого у вихідному стані (1) та під дією ПЕП (2).

Fig. 1. Wide-angle X-ray scattering (WAXS) of the polyelectrolyte-metal complex (PEC–Ag⁰) nanocomposite formed in the initial state (1) and under the constant electric field (CEF) effect (2).

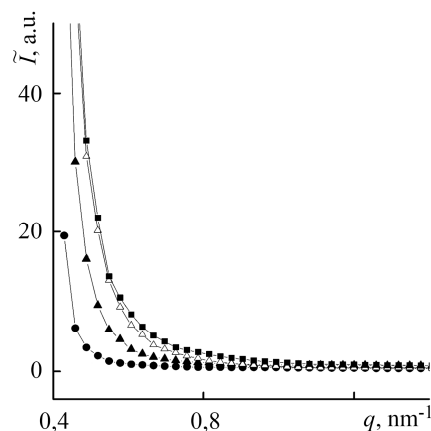


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання зразків ПЕК пектин–П4ВП (●), ПМК пектин–Ag⁺–П4ВП (▲) та наноконкомпозиту ПЕК–Ag⁰, сформованого у вихідному стані (Δ) та під дією ПЕП (■).

Fig. 2. Small-angle X-ray scattering (SAXS) intensity profiles patterns of (●) the PEC pectin–P4VP, (▲) the PEMC pectin–Ag⁺–P4VP, and the PEC–Ag⁰ nanocomposite formed (Δ) in the initial state and (■) under the CEF effect.

Для напівкількісної оцінки відносного рівня гетерогенності структури досліджуваних полімерних систем порівнювали значення їх інваріанта Порода [14]

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

який незалежний від форми областей гетерогенності та безпосередньо пов'язаний зі середньоквадратичним значенням флуктуації електронної густини ($\langle \rho^2 \rangle$) в об'ємі двофазової системи:

$$Q'_{\infty} < \Delta \rho^2 > ,$$

де $\langle \rho^2 \rangle = \phi_1 \phi_2 (\rho_1 - \rho_2)$, ϕ_1, ϕ_2 і ρ_1, ρ_2 – об'ємна частка і електронна густина областей гетерогенності ($\phi_1 + \phi_2 = 1$). Виявили (див. таблицю), що відносна гетерогенність структури суттєво зростає під час формування наноконкомпозитів під дією електричного поля, що повністю корелює з результатами ширококутової рентгенографії (див. таблицю і рис. 1).

Ефективний розмір областей гетерогенності в об'ємі полімерних систем визначали за відомим методом [12, 13]. Для цього обчислювали діапазон гетерогенності – структурний параметр l_p , безпосередньо пов'язаний з усередненим діаметром областей гетерогенності ($\langle l_1 \rangle, \langle l_2 \rangle$) у двофазовій системі:

$$l_p = \phi_2 \langle l_1 \rangle + \phi_1 \langle l_2 \rangle .$$

Структурні параметри та температурні переходи досліджуваних полімерних систем

Системи	l_p , nm	Q' , а.у.	T_g	T_f	ε , % ($T = 140^\circ\text{C}$)
			°C		
ПЕК–Ag ⁰	15	39	65	212	10
ПЕК–Ag ⁰ (ПЕП)	10	41	79	205	18

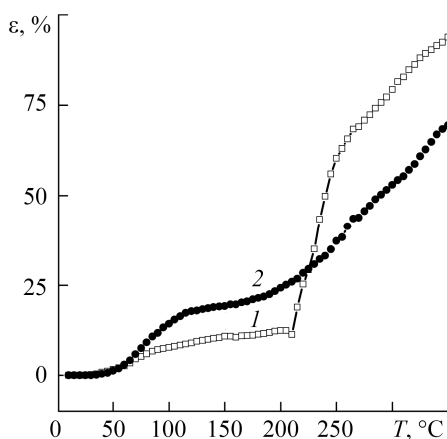


Рис. 3. Термомеханічні криві нанокompозиту ПЕК–Ag⁰, сформованого у вихідному стані (1) та під дією ПЕП (2).

Fig. 3. Thermomechanical curves of the PECT–Ag⁰ nanocomposite formed in the initial state (1) and under the CEF effect (2).

Ag⁰, але з більшим вмістом срібла, ніж за відсутності поля. За допомогою термомеханічного аналізу встановлено, що під дією ПЕП формуються срібловмісні нанокompозити зі значно вищими значеннями температури склування та нижчими температури переходу у в'язкотекучий стан, а також здатність до відносної деформації.

РЕЗЮМЕ. Методами широкоуглової рентгеновской дифракции и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исследованы особенности структурной организации нанокompозитов пектин–Ag⁰–П4ВП, полученных под воздействием постоянного электрического поля. Установлено, что при химическом восстановлении ионов Ag⁺ в полиэлектролит-металлических комплексах под влиянием электрического поля образуются нанокompозиты с бoльшим содержанием металлического серебра, чем при его отсутствии. Методом термомеханического анализа выявлено, что такие материалы имеют более высокие значения температуры стеклования и низкие температуры перехода в вязкотекучее состояние, а также способны к относительной деформации.

Ключевые слова: полиэлектролитный и полиэлектролит-металлический комплексы, нанокompозит, структура, термомеханические свойства, электрическое поле.

SUMMARY. Peculiarities of the structural organization of pectin–Ag⁰–P4VP nanocomposites obtained under the action of a constant electric field were investigated by the methods of wide-angle X-ray scattering and small-angle X-rays scattering. It was established that by the chemical reduction of Ag⁺ ions in polyelectrolyte-metal complexes, nanocomposites with a

Встановили, що під час відновлення йонів Ag⁺ у полімерній матриці під дією ПЕП утворюються значно менші області гетерогенності, ніж під час формування нанокompозиту у вихідному стані без його дії (див. таблицю).

Одночасно досліджували також термомеханічну поведінку полімерних систем. Аналізуючи термомеханічні криві (рис. 3), визначили середні інтервальні значення температури склування, температуру текучості й відносну деформацію систем при $T = 140^\circ\text{C}$ (див. таблицю). Встановили, що нанокompозит, сформований під дією ПЕП, має вищі значення температури склування T_g і відносної деформації ε , ніж вихідний.

ВИСНОВКИ

Методами рентгеноструктурного аналізу виявлено, що в результаті хімічного відновлення йонів Ag⁺ у ПМК під дією ПЕП утворюється нанокompозит на основі ПЕК пектин–П4ВП і наночастинок

higher content of metallic silver are formed under the action of an electric field than in the field absence. The method of thermomechanical analysis showed that such materials had significantly higher values of the glass transition temperature and lower values of the temperature of transition to the viscous flow state, as well as the greater ability to relative deformation.

Keywords: *polyelectrolyte and polyelectrolyte-metal complexes, nanocomposite, structure, thermomechanical properties, electric field.*

1. X-ray study of structural formation, thermomechanical and antimicrobial properties of copper-containing polymer nanocomposites obtained by the thermal reduction method / V. Demchenko, S. Riabov, N. Rybalchenko, L. Goncharenko, S. Kobylinskyi, and V. Shtompel' // *Eur. Polym. J.* – 2017. – **96**. – P. 326–336.
2. *Wohrle D. and Pomogailo A. D. Metal complexes and metals in macromolecules: synthesis, structure and properties.* – Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 686 p.
3. *Pomogailo A. D. and Kestelman V. N. Metallopolymer nanocomposites.* – New York: Springer, 2005. – 578 p.
4. *Zein A. A. Synthesis of hybrid materials in polyelectrolyte matrixes: control over sizes and spatial organization of metallic nanostructures* // *Polymer Sci.* – 2016. – **58**, № 1. – P. 118–130.
5. *Yan Y. and Huang J. Corrigendum to “Hierarchical assemblies of coordination supramolecules”* // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – **254**. – P. 1072–1080.
6. *Demchenko V., Shtompel' V., and Riabov S. Nanocomposites based on interpolyelectrolyte complex and Cu/Cu₂O 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 CuSO₄* // *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–Cu²⁺–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–Cu²⁺–polyethyleneimine interpolyelectrolyte–metal complexes* / V. Demchenko, V. Shtompel', S. Riabov, and E. Ly-senkov // *Nanoscale Res. Letters.* – 2015. – **10**. – P. 479–485.
10. *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.
11. *Демченко В. Л. Особливості структурної організації та термомеханічні властивості нанокompatитів пектин–Ag⁰–П4ВП, сформованих під дією постійного магнетного поля* // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2017. – **53**, № 4. – P. 20–27.
(*Demchenko V. L. Specific features of the structural organization and thermomechanical properties of pectin–Ag⁰–P4VP nanocomposites formed under the action of constant magnetic field* // *Materials Science.* – 2017. – **53**, № 4. – P. 444–452.)
12. *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.
13. *Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren* // *Kolloid Z. – Z. Polymere.* – 1971. – **247**. – S. 835–843.
14. *Porod G. General theory* // *Small-angle X-ray scattering* / Eds.: by O. Glatter, O. Kratky. – London: Acad. Press, 1982. – P. 17–51.

Одержано 09.10.2018