

УДК 541(49+64):539.2

Поліелектролітні комплекси на основі пектину та полі(4-вінілпіридину): структура та термомеханічні властивості

В.Л. Демченко

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

Методами ІЧ-спектроскопії, рентгеноструктурного та термомеханічного аналізів проведено ідентифікацію, досліджено структурну організацію та термомеханічні властивості поліелектролітних комплексів, отриманих на основі сильних поліелектролітів – натрієвої солі пектину (Na-пектину) і гідрохлориду полі(4-вінілпіридину), взятих за різного мольного співвідношення. Показано, що структура поліелектролітних комплексів відрізняється від структури окремих поліелектролітів пектину та полі(4-вінілпіридину) внаслідок формування інтерполімерних іонних груп, а відповідно і кооперативної електростатичної взаємодії між аніонним і катіонним поліелектролітами. Встановлено, що максимальна зміна структурної організації та термомеханічної поведінки поліелектролітних комплексів реалізується за мольного співвідношення пектину та полі(4-вінілпіридину), рівного 1:1.

Ключові слова: пектин, полі(4-вінілпіридин), поліелектролітні комплекси, структура, властивості.

Вступ.

Поліелектроліти (ПЕ) належать до класу реакційно-здатних полімерів. Серед реакцій, в які вступають поліелектроліти, однією із найбільш цікавих є реакція між катіоно- й аніоногенними макромолекулами (полікислотами, поліосновами та їх солями) у водних розчинах, що спричиняє утворення інтерполімерних солей (поліелектролітних комплексів).

Поліелектролітні комплекси (ПЕК) на основі слабких або сильних аніонних і катіонних поліелектролітів дають змогу моделювати процеси, що відбуваються у живих організмах (утворення біспіралі ДНК, поліелектролітних комплексів молекул білка тощо), а також широко застосовуються у різних галузях – екології, техніці, фармакології, нанотехнології, як зв'язуючі для закріплення ґрунтів від вітрової й водної ерозій та ін. [1–11]. ПЕК мають потужний потенціал для модифікації їхньої структури і, відповідно, властивостей. Для їх створення використовують аморфні й аморфно-кристалічні аніонні та катіонні поліелектроліти або ж тільки аморфні поліелектроліти лінійної чи розгалуженої (або поліблокової чи блок-кополімерної) будови з широким інтервалом зміни температури прояву сегментальної рухливості і т. д.

Незважаючи на значну кількість наукових публікацій, присвячених переважно встановленню факту утворення ПЕК (у сумішах двох протилежно заряджених ПЕ) та вивченню їхніх фізико-хімічних властивостей, на сьогодні в літературі відсутні детальні дослідження

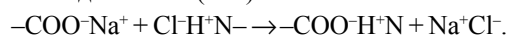
структури та властивостей цих полімерних систем.

З огляду на зазначене вище метою цієї роботи є ідентифікація, дослідження структурної організації та термомеханічних властивостей ПЕК на основі аніонного та катіонного поліелектролітів природного і синтетичного походження.

Експериментальна частина.

Для отримання ПЕК використовували сильні поліелектроліти: аніонний поліелектроліт – натрієву сіль пектину (Na-пектину) отримували змішуванням цитрусового пектину виробництва “Cargill Deutschland GmbH” (Німеччина), $M = 3 \cdot 10^4$ з NaOH за еквімольного співвідношення; катіонний поліелектроліт – гідрохлорид полі(4-вінілпіридину) (П4ВП-Cl) отримували протонуванням піридинових циклів полі(4-вінілпіридину) (виробництва фірми “Aldrich”, $M_w = 6 \cdot 10^4$) соляною кислотою за еквімольного співвідношення.

Плівки ПЕК формували шляхом змішування 5 %-вих водних розчинів Na-пектину і П4ВП-Cl за заданого мольного співвідношення (МС) за $T = 20 \pm 2$ °C:



Незалежно від МС аніонного і катіонного ПЕ при змішуванні їх водних розчинів практично миттєво відбувалось утворення згустків як прояв перебігу процесів молекулярного „впізнання“ і самозбирання протилежно заряджених макромолекул ПЕ [12]. Отримані згустки, які являли собою поліелектролітні комплекси, формували у вигляді тонких плівок на політетрафторетиленових (ПТФЕ) пластинах і сушили за $T = 20 \pm 2$ °C

до сталої маси, потім відмивали у дистильованій воді до нейтрального рН і знову сушили за тієї ж температури до сталої маси. Товщина плівок становила 100–500 мкм. Мольне співвідношення пектин : П4ВП у складі ПЕК становило 3:1, 1:1, 1:3.

Ідентифікацію ПЕК здійснювали методом ІЧ-Фур'є-спектроскопії (FTIR) з використанням ІЧ-спектрометра Tensor 37 фірми Bruker.

Особливості аморфної та аморфно-кристалічної структури ПЕ та ПЕК вивчали методом ширококутової рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана "на проходження" первинного пучка випромінювання крізь досліджуваний зразок. Рентгеноструктурні дослідження проводили в CuK_α -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром, за $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Термомеханічні дослідження полімерних систем виконували методом пенетрації в режимі одновісного постійного навантаження ($\sigma = 0,5$ МПа) на установці УИП-70М. Лінійне нагрівання зразків здійснювали зі швидкістю $2,5^\circ\text{C}/\text{хв}$ у температурному інтервалі від 0 до $+300^\circ\text{C}$.

Результати дослідження та їх обговорення.

При порівнянні ІЧ-спектрів ПЕК (рис. 1) за різного мольного співвідношення пектину та полі(4-вінілпіридину) (П4ВП) на всіх зразках виявлено прояв смуги поглинання за $\nu = 3280 \text{ см}^{-1}$ (позначено пунктирною лінією), що є наслідком існування електростатичних взаємодій між аніонами $-\text{COO}^-$ іонних груп пектину і протонами N^+H -груп П4ВП [13], які містяться в протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгах. Це доводить, що суміші пектину і П4ВП утворюють поліелектролітні комплекси.

З аналізу ІЧ-Фур'є-спектрів досліджуваного ряду ПЕК встановлено, що найбільша кількість інтермолекулярних взаємодій між протилежно зарядженими компонентами ПЕК реалізується за МС пектину та П4ВП,

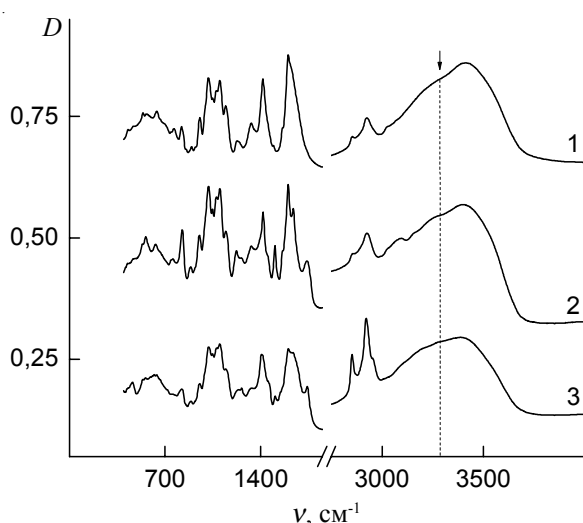


Рис. 1. ІЧ-Фур'є спектри ПЕК, у яких МС пектин:П4ВП дорівнює 3:1 (1); 1:1 (2) та 1:3 (3)

рівного 1:1, про що свідчить інтенсивність смуги за $\nu = 3280 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, крива 2).

Іншим доказом утворення поліелектролітних комплексів на основі пектину та П4ВП є аналіз концентраційної залежності експериментальних і розрахованих за принципом адитивності величин $T_{c(\text{ПЕК})}$ і $T_{c(\text{ПЕК})}^*$ відповідно [12]. Експериментальні значення спільної температури склування $T_{c(\text{ПЕК})}$ фрагментів макроланцюгів аніонного і катіонного ПЕ в об'ємі ПЕК визначали методом термомеханічного аналізу (таблиця).

Як відомо, позитивне відхилення графіка концентраційної залежності експериментальних значень $T_{c(\text{ПЕК})}$ від розрахованих за рівнянням Вуда (1) чи Фокса (2) значень $T_{c(\text{ПЕК})}^*$:

$$T_c = w_1 T_{c1} + w_2 T_{c2}, \quad (1)$$

$$T_c^* = w_1 T_{c1}^* + w_2 T_{c2}^*, \quad (2)$$

де: w_1 і w_2 – мольні частки компонентів (протилежно заряджених ПЕ) ПЕК ($w_1 + w_2 = 1$), а T_{c1} і T_{c2} – температури склування складових ПЕК, згідно з роботами Квея [14, 15], є доказом утворення інтерполімерних комплексів, одним із типів яких є поліелектролітні комплекси. Так, позитивне відхилення кривої концентраційної залежності експериментальних значень $T_{c(\text{ПЕК})}$ від графіка відповідних значень $T_{c(\text{ПЕК})}^*$ розрахованих за рівняннями (1) і (2) виходячи зі значень T_c вихідних поліелектролітів ($T_{c(\text{ПЕКТИНУ})} = 60^\circ\text{C}$ і $T_{c(\text{П4ВП})} = 52^\circ\text{C}$) (рис. 2), однозначно свідчить про утворення ПЕК на основі пектину і П4ВП. При цьому концентраційна залежність $T_{c(\text{ПЕК})}$ набуває максимального значення за співвідношення МС пектину та П4ВП, рівного 1:1, що повністю підтверджує висновки, зроблені на основі даних ІЧ-Фур'є-спектроскопії.

У зв'язку з цим важливим було вивчення структури досліджуваного ряду ПЕК. При порівнянні ширококутових рентгенівських дифрактограм катіонного та аніонного поліелектролітів, на основі яких формували ПЕК

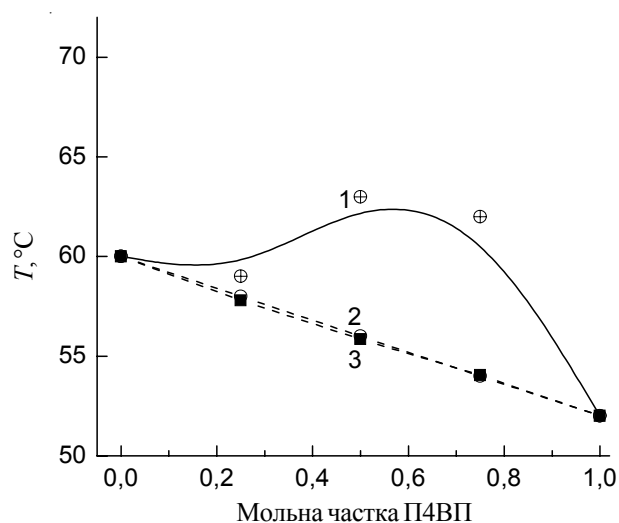


Рис. 2. Концентраційна залежність експериментальних значень $T_{c(\text{ПЕК})}$ (I) і значень $T_{c(\text{ПЕК})}^*$ розрахованих із рівнянь Вуда (2) чи Фокса (3)

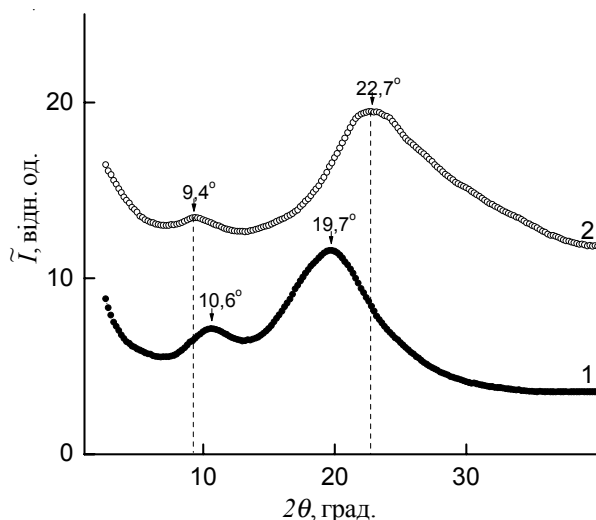


Рис. 3а. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків П4ВП (1) та П4ВП-С1 (2)

(рис. 3), виявили, що катіонний ПЕ характеризується ближнім упорядкуванням при трансляції у просторі як основних макромолекулярних ланцюгів, так і їхніх бокових відгалужень – піридинових циклів (рис. 3а, крива 1), тоді як пектин має аморфно-кристалічну структуру (рис. 3б, криві 1–3). Аналіз атомного складу макромолекул П4ВП показав, що малоінтенсивний максимум за $2\theta_{max} \approx 10,6^\circ$ характеризує ближнє упорядкування основних макроланцюгів, а за $2\theta_{max} \approx 19,7^\circ$ – їхніх бокових відгалужень (піридинових циклів) (рис. 3а, крива 1). Привертає увагу той факт, що протонування піридинових циклів соляною кислотою істотно змінює кутове положення (практично без зміни інтенсивності) як основного (з $19,7$ до $22,7^\circ$) так і вторинного (з $10,6$ до $9,4^\circ$) за інтенсивністю дифракційних максимумів при переході від П4ВП до П4ВП-С1 (рис. 3а). Така зміна дифракційної картини – результат електростатичної взаємодії між піридиновими циклами. При цьому середня відстань (d) між основними макроланцюгами, згідно з рівнянням Брегга:

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

де: λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання ($\lambda = 1,54$ А для $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання), зростає з 8,3 до 9,4 А, тоді як бреггівський період чергування у просторі піридинових циклів зменшується з 4,5 до 3,9 А.

На рентгенівській дифрактограмі пектину, зразок якого має порошкоподібний вигляд (рис. 3б, крива 1), наявна велика кількість синглетних і мультиплетних дифракційних максимумів на фоні уявного аморфного гало з вершиною за $2\theta_m \approx 16,8^\circ$, які вказують на аморфно-кристалічну структуру цього полісахариду. Проведена оцінка відносного рівня кристалічності ($X_{кр}$) пектину за методом Метьюза [13]:

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

де: $Q_{кр}$ – площа дифракційних максимумів, які характе-

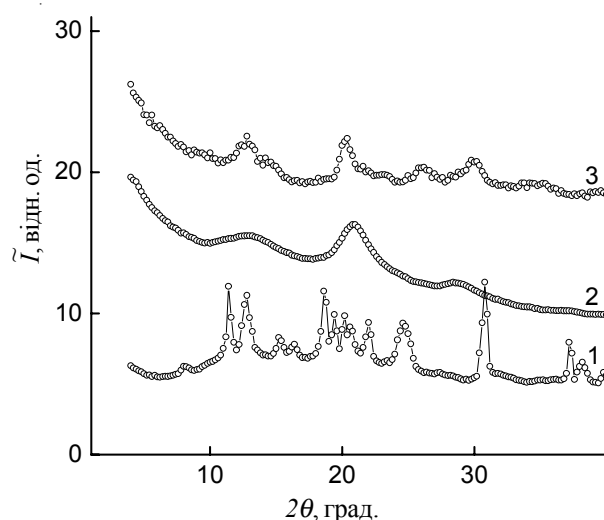


Рис. 3б. Ширококутові рентгенівські дифрактограми порошкоподібного зразка пектину (1), плівки пектину (2) та Na-пектину (3)

ризують кристалічну структуру полімеру; $Q_{кр} + Q_{ам}$ – площа всієї дифрактограми в інтервалі кутів розсіювання ($2\theta_1 + 2\theta_2$), в якому проявляється аморфно-кристалічна структура полімеру, показала, що він становить близько 65 %. У свою чергу, оцінка ефективного розміру кристалітів (L) пектину, проведена за методом Шеррера [16]:

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

де: K – стала, пов'язана з формою кристалітів (при невідомій їх формі $K=0,9$), а β – кутова напівширина (ширина на половині висоти) синглетного дифракційного максимуму дискретного типу, показала, що середнє значення $L \approx 17,5$ нм (для розрахунків використовували синглетні дифракційні максимуми за $2\theta_m = 18,7$ і $30,8^\circ$).

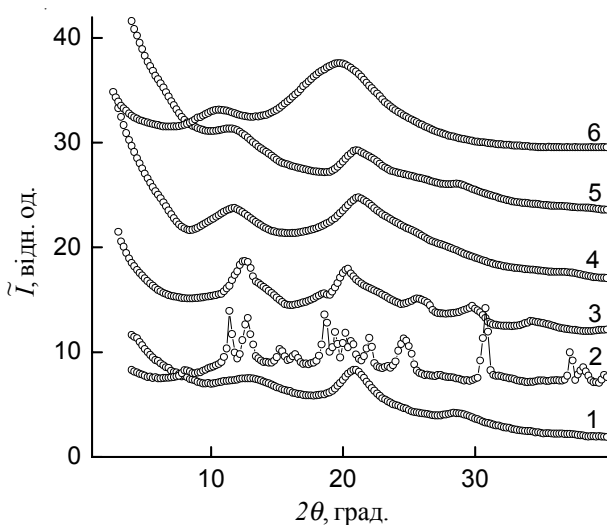


Рис. 4. Ширококутові рентгенівські дифрактограми плівки пектину (1); порошкоподібного зразка пектину (2); ПЕК, у яких МС пектин:П4ВП дорівнює 3:1 (3); 1:1 (4); 1:3 (5) і П4ВП (6)

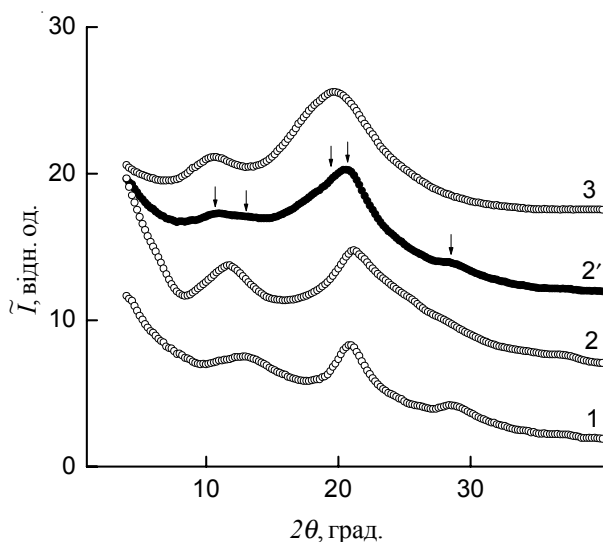


Рис. 5. Ширококутові рентгенівські дифрактограми плівки пектину (1), П4ВП (3) та експериментальна й адитивна дифрактограми стехіометричного ПЕК на основі пектину та П4ВП (2, 2') відповідно

Однак рентгенівська дифрактограма зразка пектину у вигляді плівки, сформованої з 5 %-вого водного розчину, як і при формуванні ПЕК, має тільки контури основних за інтенсивністю груп дифракційних максимумів, наявних на дифрактограмі порошкоподібного зразка пектину (криві 1 і 2), що свідчить про низьку швидкість кристалізації пектину, а також про релаксацийний характер процесів структуроутворення в полімерах. Аналіз дифрактограми натрієвої солі пектину (Na-пектину) показав, що вона характеризується аморфно-кристалічною структурою (крива 3).

При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків ПЕК, утворених різною кількістю аніонного і катіонного ПЕ, виявлено, що вони характеризуються аморфною та аморфно-кристалічною структурою (рис. 4). Стехіометричний ПЕК, утворений еквімольною кількістю пектину і П4ВП, характеризується ближнім упорядкуванням при трансляції у просторі фрагментів протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгів ПЕ, які входять до його складу. На це вказує прояв на рентгенівській дифрактограмі зразка ПЕК дифракційного максимуму дифузного типу за $2\theta_m \approx 21,2^\circ$ (крива 4). Середня величина періоду ближнього упорядкування фрагментів комплементарних макромолекулярних ланцюгів протилежно заряджених ПЕ в об'ємі ПЕК (середня брегівська відстань між макромолекулярними ланцюгами аніонного і катіонного ПЕ в об'ємі ПЕК) становить 4,2 Å. Привертає увагу той факт, що на дифрактограмі ПЕК стехіометричного складу змінюється кутове положення вторинного за інтенсивністю дифракційного максимуму (з $10,6$ до $11,8^\circ$) у порівнянні з чистим П4ВП (криві 4, 6). При цьому середня відстань (d) між основними макроланцюгами П4ВП у складі ПЕК, згідно із рівнянням Брегга, змен-

шується з $8,3$ до $7,5$ Å.

Поліелектролітні комплекси, збагачені пектином чи П4ВП, характеризуються структурним проявом одного з цих поліелектролітів (рис. 4, криві 1–3 та 5, 6).

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків ПЕК за різного мольного співвідношення аніонного (пектину) і катіонного (П4ВП) поліелектролітів показав існування інтермолекулярної взаємодії між протилежно зарядженими компонентами (рис. 4). Підтвердженням цього висновку є порівняння експериментальних рентгенівських дифрактограм ПЕК із розрахунковими в припущенні адитивних внесків компонентів ПЕК у дифракційну картину, тобто за відсутності взаємодії між протилежно зарядженими поліелектролітами:

$$I_{ad} = w_1 I_1 + w_2 I_2,$$

де: w_1, w_2 – мольні частки пектину та П4ВП у складі ПЕК відповідно; I_1, I_2 – експериментальні значення їх інтенсивності ширококутового розсіювання рентгенівських променів. Як видно, експериментальна рентгенівська дифрактограма ПЕК стехіометричного складу (рис. 5, крива 2) істотно відрізняється від відповідної дифрактограми, розрахованої за вказаною вище адитивною схемою (крива 2'). Це проявляється за наявності на розрахунковій дифрактограмі максимумів за $2\theta_m \approx 13,0, 20,7$ і $28,5^\circ$, які характеризують структуру пектину у складі ПЕК (криві 1, 2'), і дифракційних максимумів за $2\theta_m \approx 10,6$ і $19,7^\circ$, які характеризують структуру П4ВП (криві 2', 3). Виявлена значна відмінність експериментальної рентгенівської дифрактограми ПЕК стехіометричного складу від відповідної дифрактограми, розрахованої за адитивним принципом, є доказом існування інтенсивної інтермолекулярної взаємодії в об'ємі сумішей пектину і П4ВП.

Поряд із дослідженням структурної організації ПЕК були проведені дослідження їхньої термомеханічної по-

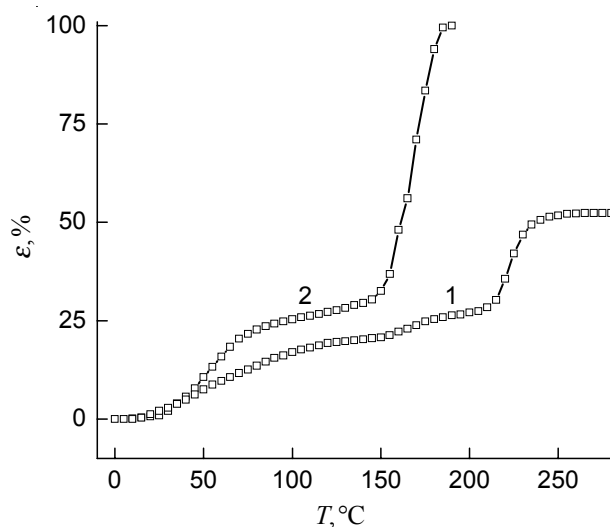


Рис. 6а. Термомеханічні криві пектину (1) і П4ВП (2)

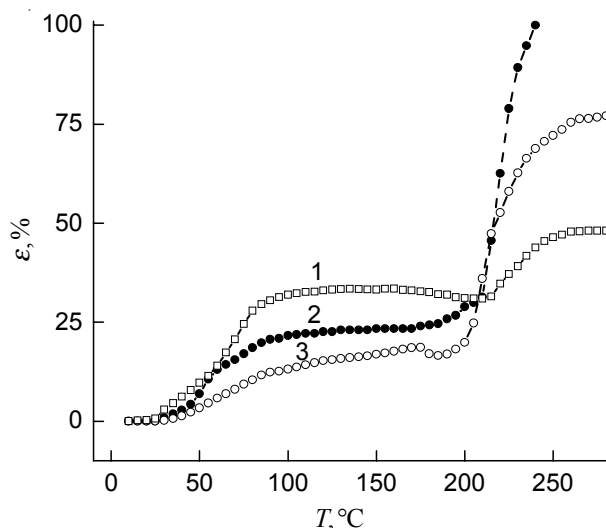


Рис. 6б. Термомеханічні криві ПЕК, у яких МС пектин:П4ВП дорівнює 3:1 (1); 1:1 (2) та 1:3 (3)

ведінки. Аналіз термомеханічної кривої пектину (рис. 6а) показав, що в області значень температури від 15 до 125 °С відбувається структурне склування пектину, тоді як у температурному інтервалі від 150 до 250 °С існує температурний перехід, пов'язаний із плавленням кристалічної фази пектину відбувається стрибок деформації [18]. На протигагу аніонному ПЕ термомеханічна крива П4ВП має класичний вигляд із температурою склування в області від 25 до 80 °С та текучості – від 140 до 190 °С. При дослідженні термомеханічної поведінки зразків

Література

1. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Касаикин В.А. и др. // Успехи химии. – 1991. – **60**, вип. 3. – С. 595–601.
2. Dinu I.A., Mihai M., Dragan E.S. // Chem. Eng. J. –2010. – **160**, N1. – P. 115–121.
3. Petzold G., Nebel A., Buchhammer H.-M., Lunkwitz K. // Coll. Polym. Sci. – 1998. – **276**, N2. – P. 125–130.
4. Müller M., Nordmeier E. // Eur. Polym J. – 2002. – **38**, N3. – P. 445–450.
5. Dautzenberg H., Schuldt U., Lerche D. et al. // J. Membr. Sci. – 1999. – **162**, N1–2. – P. 165–171.
6. Said A. E.-H. A. // Biomaterials. –2005. – **26**, N15. – P. 2733–2739.
7. Lebedeva O.V., Kim B.S., Vasilev K., Vinogradova O.I. // J. Coll. Int. Sci. – 2005. – **284**, N2. – P. 455–462.
8. Ichinose I., Kuroiwa K., Lvov Y., Kunitake T. Recent progress in the surface sol-gel processes in protein multilayer // Multilayer thin films. –Weinheim: Wiley-VCH, 2003. –P. 155–176.
9. Кабанов А.В., Кабанов В.А. // Высокомолекуляр. соед. Сер. А. –1994. – **36**, № 2. – С. 198–211.
10. Kabanov V.A. Fundamentals of polyelectrolyte complex in solution and the bulk / Ed. by G. Deher,

Таблиця. Температурні переходи для досліджуваних полімерних систем

Зразок ПЕК МС [пектин]:[П4ВП]	T_g , °С	T_f , °С
3:1	59	–
1:1	63	207
1:3	62	201

ПЕК, утворених різною кількістю аніонного та катіонного ПЕ, виявлено, що термомеханічна крива ПЕК стехіометричного складу має класичний вигляд і займає проміжне положення за рівнем деформації серед ПЕК, збагачених пектином або П4ВП (рис. 6б). З аналізу термомеханічних кривих (рис. 6) було визначено температуру склування й текучості досліджуваних ПЕК (таблиця).

Висновки.

Отже, методом рентгеноструктурного аналізу полімерів досліджено структуру поліелектролітних комплексів, отриманих на основі сильних поліелектролітів На-пектину та гідрохлориду полі(4-вінілпіридину), взятих за різного мольного співвідношення. Ідентифікацію поліелектролітних комплексів проведено методами ІЧ-Фур'є-спектроскопії та термомеханічного аналізу. Дослідження показали, що в осадах малоконцентрованих водних розчинів формуються поліелектролітні комплекси з різним співвідношенням катіонного та аніонного поліелектролітів. Встановлено, що для ПЕК стехіометричного складу характерна максимальна зміна структурної організації та термомеханічної поведінки.

J.B. Schlenoff // Multilayer thin films. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003. –P. 47–86.

11. Агеев Е.П., Котова С.Л., Скорикова Е.Е., Зезин А.Б. // Высокомолекуляр. соед. Сер.А. –1996. – **38**, № 2. – С. 323–329.
12. Штомпель В.И., Саса Б.С., Рябов С.В., Керча Ю.Ю., Тимов Г.В. // Полімер. журн. –2010. – **32**, № 3. – С. 204–209.
13. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. Структура линейных полиуретанов. – К.: Наук. думка, 2008. – 248 с.
14. Kwei T.K. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. –1984. – **22**, N6. –P. 307–313.
15. Pennacchia C.M., Perce E.M., Kwei T.K., Bulkin B.J., Chen J.-P. // Macromolecules. –1986. – **19**, N4. –P. 973–977.
16. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика: Пер. с англ. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
17. Донченко Л.В., Фирсов Г.Г. Пектин: основные свойства, производство и применение. – М.: ДеЛи принт, 2007. – 276 с.
18. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. – М.: Наука, 1979. – 236 с.

Надійшла до редакції 28 жовтня 2015 р.

Полиэлектролитные комплексы на основе пектина и поли(4-винилпиридина): структура и термомеханические свойства

В.Л. Демченко

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

Методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и термомеханического анализов проведена идентификация, исследованы структурная организация и термомеханические свойства полиэлектролитных комплексов, полученных на основе сильных полиэлектролитов – натриевой соли пектина (Na-пектина) и гидрохлорида поли(4-винилпиридина), взятых в разном молярном соотношении. Показано, что структура полиэлектролитных комплексов отличается от структуры отдельных полиэлектролитов пектина и поли(4-винилпиридина) вследствие формирования интерполимерных ионных групп, а соответственно и кооперативного электростатического взаимодействия между анионным и катионным полиэлектролитами. Установлено, что максимальное изменение структурной организации и термомеханического поведения полиэлектролитных комплексов реализуется при молярном соотношении пектина и поли(4-винилпиридина), равном 1:1.

Ключевые слова: пектин, поли(4-винилпиридин), полиэлектролитные комплексы, структура, свойства.

Polyelectrolyte complexes based on pectin and poly(4-vinylpyridine): structure and thermomechanical properties

V.L. Demchenko

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

Methods of IR spectroscopy, X-ray analysis and thermomechanical analysis were used for the identification and for investigation of the structural organization and thermomechanical properties of polyelectrolyte complexes derived from the strong polyelectrolyte – sodium salt of pectin (Na-pectin), and the hydrochloride of poly (4-vinylpyridine) (P4VP-Cl) taken at different molar ratio. It is shown that the structure of the polyelectrolyte complexes is different from the structure of pure pectin polyelectrolytes, and of poly(4-vinylpyridine) due to the formation of interpolymer ionic groups, and respectively due to the cooperative electrostatic interaction between the anionic and cationic polyelectrolytes. It is found that the maximum change in structural organization and thermomechanical behavior of the polyelectrolyte complexes is reached at the molar ratio of pectin and poly(4-vinylpyridine) equal to 1:1.

Key words: pectin, poly(4-vinylpyridine), polyelectrolyte complexes, structure, properties.