

УДК 541(49+64):539.2

## Структура та термомеханічні властивості поліелектролітних комплексів на основі карбоксиметилцелюлози та поліетиленіміну

*В.Л. Демченко, В.І. Штомпель, Л.А. Гончаренко*

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

*За допомогою методів ширококутового розсіювання рентгенівських променів і термомеханічного аналізу досліджено структурну організацію і термомеханічні властивості поліелектролітних комплексів (ПЕК), отриманих на основі сильних поліелектролітів – натрієвої солі карбоксиметилцелюлози і поліетиленімінхлориду, взятих за різного мольного співвідношення. Для досліджуваної серії ПЕК виявлено позитивне відхилення графіка концентраційної залежності експериментальних значень температури склування поліелектролітних комплексів від розрахованих за адитивним принципом, що є доказом утворення ПЕК у сумішах двох поліелектролітів. Показано, що таке відхилення набуває максимального значення для ПЕК стехіометричного складу. Встановлено, що структура та термомеханічна поведінка ПЕК різного складу відрізняються від структури вихідних поліелектролітів унаслідок формування інтерполімерних іонних груп, а відповідно і кооперативної електростатичної взаємодії між аніонним і катіонним поліелектролітами.*

**Ключові слова:** карбоксиметилцелюлоза, поліетиленімін, поліелектролітні комплекси, структура, термомеханічні властивості.

### Вступ.

Протягом останніх десятиліть у науковій літературі значне місце приділяється створенню та вивченню фізико-хімічних властивостей поліелектролітних комплексів (ПЕК) на основі слабких, сильних або змішаних аніонного і катіонного поліелектролітів, якими виступають полікислоти, поліоснови та їх солі як синтетичного, так і природного походження [1, 2]. Значна увага вчених до ПЕК зумовлена їх практичним використанням. Поліелектролітні комплекси на основі слабких або сильних аніонних і катіонних поліелектролітів широко застосовуються у різних галузях – екології, техніці, фармакології, нанотехнології, як зв'язуючі для закріплення ґрунтів від вітрової й водної ерозій тощо [3–8]. Вагомою особливістю ПЕК є здатність сорбувати заряджені частинки, внаслідок чого ці полімерні системи знайшли широке застосування як сорбенти солей металів, зокрема важких металів, із водних розчинів, регуляторів стабільності колоїдних дисперсій і т. д. [8–10]. Плівки ПЕК, здатні до обмеженого набухання у водних середовищах, можуть бути успішно використані як реакційне середовище для відновлення іонів металів, де макромолекули, що утворюють ПЕК, виступають як матриця, що стабілізує наночастинки металів. Дослідження структурної організації та фізико-механічних властивостей нанокompatитів на основі ПЕК створюють

наукове підґрунтя для проектування й виготовлення лазерних елементів, сенсорів для безконтактного неруйнівного експрес-контролю технічних і біологічних об'єктів, елементів мікросхем чіпів тощо [11, 12] Встановлено, що нанокompatити на основі ПЕК і наночастинок міді та срібла проявляють високу бактерицидну активність щодо модельних грампозитивних (*S. aureus*) та грамнегативних (*E. coli*) мікроорганізмів і можуть бути перспективними антимікробними агентами для застосування у різних галузях медицини та харчової промисловості [13].

Незважаючи на значну кількість наукових публікацій, присвячених вивченню ПЕК, у літературі досі відсутні дані про детальне дослідження структури цих полімерних систем.

З огляду на зазначене вище метою цієї роботи є дослідження структури 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 карбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ) виробництва фірми Merck, ступінь заміщення протонів ОН-груп на

метилкарбоксилатні становить 64 %, ступінь полімеризації – 400. Катіонний поліелектроліт – гідрохлорид поліетиленіміну (ПЕІ-СІ), отримували протонуванням соляною кислотою аміногруп поліетиленіміну розгалуженої будови (безводного) виробництва фірми “Aldrich”,  $M_n = 1 \cdot 10^4$ ,  $M_w = 2,5 \cdot 10^4$ .

Поліелектролітні комплекси формували шляхом змішування 5 %-вих водних розчинів Na-КМЦ і ПЕІ-СІ за різного мольного співвідношення (МС) за  $T = 20 \pm 2$  °С.

При змішуванні водних розчинів аніонного й катіонного поліелектролітів практично миттєво відбувалось утворення згустків як прояв перебігу процесів молекулярного „впізнання“ і самозбирання протилежно заряджених макромолекул поліелектролітів [2]. Отримані згустки, які являли собою поліелектролітні комплекси КМЦ–ПЕІ, формували у вигляді тонких плівок на політетрафторетиленових пластинах і сушили за  $T = 20 \pm 2$  °С 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 Na-КМЦ:ПЕІ-СІ у складі ПЕК брали у розрахунок 3:1; 1:1; 1:3.

Особливості аморфної структури поліелектролітів і 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  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром, за  $T = 20 \pm 2$  °С.

Термомеханічне 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 °С/хв у температурному інтервалі від 0 до +350 °С.

#### Результати дослідження та їх обговорення.

Доказом утворення ПЕК на основі КМЦ та ПЕІ є дослідження концентраційної залежності експериментальних і обчислених за принципом адитивності значень спільної температури склування аніонного та катіонного поліелектролітів ( $T_{c\text{ ПЕК}}$  і  $T_{c\text{ ад}}$ ) відповідно [2]. Експериментальні значення спільного для обох поліелектролітів температурного переходу сегментальної рухливості фрагментів макроланцюгів аніонного й катіонного поліелектролітів в об’ємі ПЕК ( $T_{c\text{ ПЕК}}$ ) визначали з аналізу термомеханічних кривих, отриманих для цього ряду ПЕК.

Як відомо, позитивне відхилення графіка концентраційної залежності експериментальних значень  $T_{c\text{ ПЕК}}$  від розрахованих за адитивним принципом  $T_{c\text{ ад}}$  є доказом утворення ПЕК у сумішах двох поліелектролітів [14]. У нашому випадку ( $T_{c\text{ КМЦ}} = +32,6$  °С і  $T_{c\text{ ПЕІ}} = -34,5$  °С) таке відхилення (рис. 1, криві 1, 2) є однозначним доказом

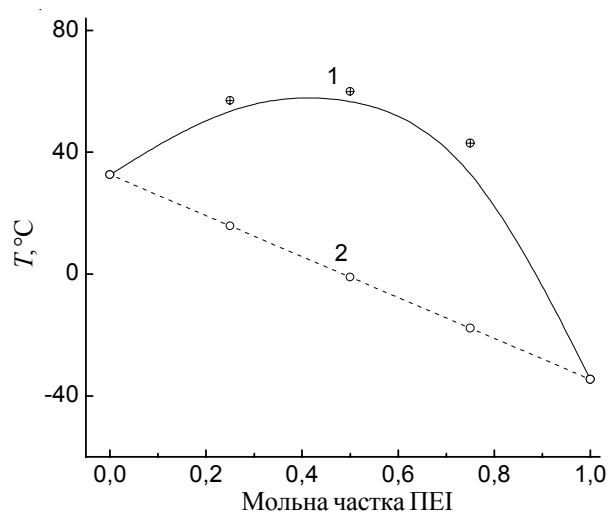


Рис. 1. Концентраційна залежність експериментальних (1) і адитивних (2) значень спільної для КМЦ і ПЕІ температури склування в ПЕК

утворення ПЕК. Примітно, що величина позитивного відхилення  $T_{c\text{ ПЕК}}$  набуває максимального значення для ПЕК стехіометричного складу.

У зв’язку з цим важливим було вивчення структури цієї серії ПЕК. Як відомо, у вихідному стані Na-КМЦ має аморфну структуру як основних макроланцюгів, так і їхніх бічних (метилкарбоксильних і метилкарбоксилатних) відгалужень. На це вказує прояв на рентгенівській дифрактограмі цього аніонного поліелектроліту (рис. 2, крива 1) двох асиметричних дифракційних максимумів дифузного типу (аморфних гало) різної інтенсивності, при цьому кутове положення ( $2\theta_{\text{max}}$ ) основного за інтенсивністю максимуму становить 20,0°, а вторинного – 8,5° (крива 1). Судячи з кількості атомів (електронів) у глюкозидному циклі і метилкарбоксилатному бічному відгалуженні, інтенсивніше аморфне гало ( $2\theta_{\text{max}} \approx 20,0^\circ$ ) характеризує близьку впорядкованість при трансляції у просторі (об’ємі зразка Na-КМЦ) фраг-

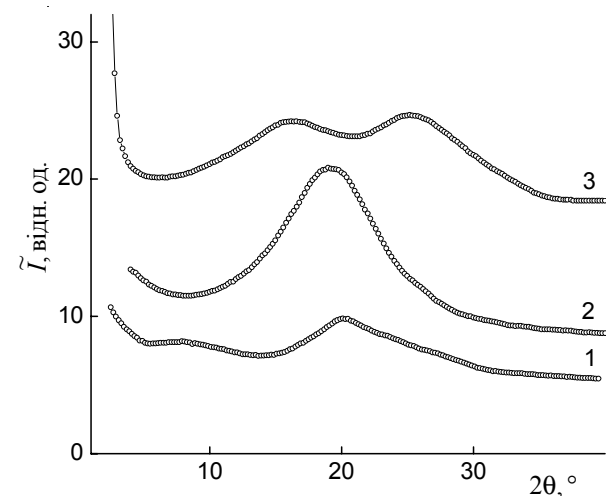


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків Na-КМЦ (1); ПЕІ-СІ (2) та ПЕІ (3)

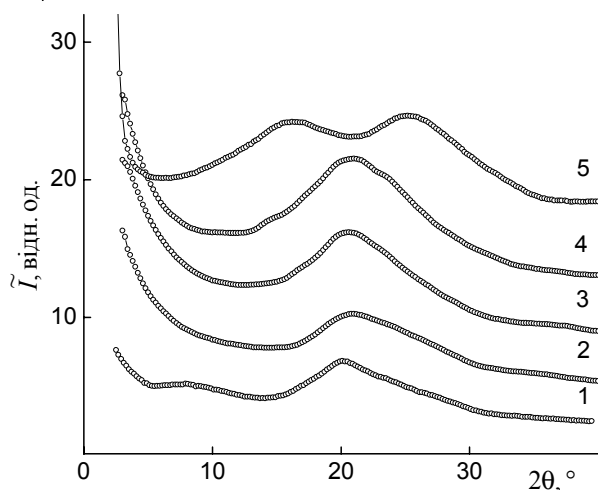


Рис. 3. Ширококутові рентгенівські дифрактограми Na-КМЦ (1); ПЕК, у яких МС [КМЦ]:[ПЕІ] = 3:1 (2); 1:1 (3); 1:3 (4) та ПЕІ (5)

ментів основних макроланцюгів, а менш інтенсивне ( $2\theta_{max} \approx 8,5^\circ$ ) – близький порядок при розміщенні у просторі фрагментів метилкарбоксильних і метилкарбоксилатних бічних відгалужень. Згідно з рівнянням Бреґа:

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

де:  $\lambda$  – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  для  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання);  $d$  – середня величина періоду близького порядку при розміщенні у просторі основних макромолекулярних ланцюгів в об'ємі Na-КМЦ становить  $4,4 \text{ \AA}$ , а їхніх бічних відгалужень –  $10,4 \text{ \AA}$ . Слід відзначити, що на дифрактограмі Na-КМЦ зафіксовано також прояв малопомітного аморфного гало за  $2\theta_{max} \sim 35,6^\circ$ , існування якого зумовлене близьким упорядкуванням у просторі –ОН-груп, що відгалужуються від глюкозидних циклів.

На дифрактограмі ПЕІ-СІ також існують два дифракційні максимуми дифузного типу за  $2\theta_{max} \approx 16,2^\circ$  і  $25,2^\circ$ , на відміну від одного максимуму на дифрактограмі ПЕІ за  $2\theta_{max} \approx 19,2^\circ$  (рис. 2, криві 2, 3). Прояв на рентгенівській дифрактограмі ПЕІ інтенсивного аморфного гало ( $2\theta_{max} \approx 19,2^\circ$ ) характеризує близький трансляційний порядок при розміщенні в просторі фрагментів його макромолекулярних ланцюгів. Середня величина періоду ( $d$ ) для ПЕІ, згідно з рівнянням Бреґа, становить  $4,6 \text{ \AA}$ .

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків ПЕК, утворених різною кількістю аніонного та катіонного поліелектролітів, показав, що вони мають аморфну структуру (рис. 3). Досліджувана серія ПЕК характеризується близьким упорядкуванням при трансляції у просторі фрагментів протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгів поліелектролітів, які входять до їх складу. На це вказує прояв на рентгенівських дифрактограмах зразків ПЕК дифракційного максимуму дифузного типу за  $2\theta_m \approx 20,8^\circ$

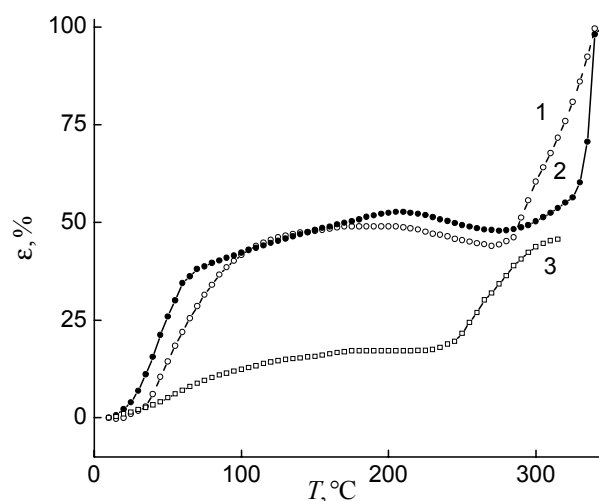


Рис. 4. Термомеханічні криві ПЕК, у яких МС [КМЦ]:[ПЕІ] = 3:1 (1); 1:1 (2); 1:3 (3)

(криві 2–4). Середня величина періоду близького впорядкування фрагментів комплементарних макромолекулярних ланцюгів протилежно заряджених поліелектролітів в об'ємі ПЕК (середня бреґівська відстань між макромолекулярними ланцюгами аніонного і катіонного поліелектролітів в об'ємі ПЕК) становить  $4,3 \text{ \AA}$ .

Поряд із вивченням структурної організації ПЕК було проведено дослідження їхньої термомеханічної поведінки.

Аналіз термомеханічної кривої ПЕК стехіометричного складу (рис. 4, крива 1) показав, що в області значень температури від  $20$  до  $120^\circ\text{C}$  та від  $210$  до  $340^\circ\text{C}$  існують температурні переходи склування та текучості відповідно. При дослідженні термомеханічної поведінки зразків ПЕК, утворених різною кількістю аніонного та катіонного поліелектролітів, виявлено, що термомеханічна крива ПЕК, збагаченого ПЕІ, характеризується значно нижчою температурою склування ( $T_c = 43^\circ\text{C}$ ) на відміну від ПЕК стехіометричного складу ( $T_c = 60^\circ\text{C}$ ) (криві 2, 3). Поліелектролітний комплекс, збагачений КМЦ, характеризується меншою здатністю до відносної деформації. З аналізу термомеханічних кривих (рис. 4) було визначено середньоінтервальні значення температури склування, температуру текучості й відносну деформацію у високоеластичному стані за  $T = 150^\circ\text{C}$  (таблиця).

#### Висновки.

Отже, методами ширококутової рентгенографії та термомеханічного аналізу досліджено структуру і

Таблиця. Температурні переходи й відносна деформація для досліджуваних полімерних систем

Зразок ПЕК МС [КМЦ]:[ПЕІ]	$T_c$ , °C	$T_m$ , °C	$\varepsilon$ , % ( $T = 150^\circ\text{C}$ )
3:1	57	–	16
1:1	60	281	48
1:3	43	328	48

термомеханічні властивості поліелектролітних комплексів, отриманих на основі сильних поліелектролітів Na-КМЦ та гідрохлориду поліетиленіміну. Показано, що суміші КМЦ і ПЕІ, взяті за різного мольного

співвідношення, утворюють поліелектролітні комплекси, які характеризуються аморфною структурою та проявляють різну термомеханічну поведінку.

## Література

1. Demchenko V.L. Polyelectrolyte complexes based on pectin, and poly(4-vinylpyridine): structure and thermomechanical properties, Polym. J., 2016, **38**, No 1: 34–39.
2. Shtompel' V.I., Sasa B.S., Riabov S.V., Kercha Yu.Yu., Titov G.V. Polyelectrolyte complexes based on N-carboxymethylcellulose and polyethyleneimine chloride: identification and structure, Polym. J., 2010, **32**, No 3: 204–209.
3. 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.
4. Moller M., Nordmeier E. Polyelectrolyte complexes formed by poly (diallyl-N, N-dimethylammoniumchloride) and oligo (dextranulphate), Eur. Polym J., 2002, **38**, No 3: 445–450.
5. Said A. E.-H. A. Radiation synthesis of interpolymer polyelectrolyte complex and its application as carrier for colon-specific drug delivery system, Biomaterials, 2005, **26**, No 15: 2733–2739.
6. Lebedeva O.V., Kim B.S., Vasilev K., Vinogradova O.I. Salt softening of polyelectrolyte multilayer microcapsules, J. Coll. Int. Sci., 2005, **284**, No 2: 455–462.
7. Kabanov A.V., Kabanov V.A. Interpolijelektrolitnye kompleksi nukleinovih kislot kak sredstvo dostavki geneticheskogo materiala v kletku, Vysokomol. soedin. Ser. A, 1994, **36**, No 2: 198–211.
8. Kabanov V.A. Fundamentals of polyelectrolyte complex in solution and the bulk, Ed. by G. Deher, J.B. Schlenoff, Multilayer thin films, Weinheim: Wiley–VCH, 2003: 47–86.
9. Chelushkin P.S. Interpolijelektrolitnye kompleksi amfifil'nyh ionogennyh blok–sopolimerov i protivopozhno zarjzhennyh linejnyh polijelektrolitov: avtoref. dis. na soisk. nauchn. step. kand. him. nauk: spec. 02.00.06. "Vysokomolek. soed. po him. naukam", Moskva, 2007: 24.
10. Kabanov V.A., Zezin A.B., Kasaikin V.A., Jaroslovov A. A., Topchiev D.A. Polijelektrolity v reshenii jekologicheskikh problem, Uspehi himii, 1991, **60**, No 3: 595–601.
11. Demchenko V., Shtompel' V., Riabov S. Nanocomposites based on interpolyelectrolyte complex and Cu/Cu<sub>2</sub>O core–shell nanoparticles: Structure, thermomechanical and electric properties, Eur. Polym. J., 2016, **75**: 310–316.
12. Zezin A.A. Synthesis of Hybrid Materials in Polyelectrolyte Matrixes: Control over Sizes and Spatial Organization of Metallic Nanostructures, Polym. Sci. C, 2016, **58**: 118–130.
13. Demchenko V.L., Riabov S.V., Shtompel' V.I., Rybalchenko N.P. Strukturna organizacija ta antimikrobna aktivnist' nanokompozitiv na osnovi pektinu, polietileniminu ta nanochastinok midi chi sribla, VIII vidkrita Ukraïns'ka konferencija molodih vchenih z visokomolekuljarnih spoluk: tezi dopovidej, Kyiv, 2016: 44–45.
14. Kwei T.K. The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures, J. Polym. Sci: Polym. Lett., 1984, **22**, No 6: 307–313.

Надійшла до редакції 30 листопада 2016 р.

## Структура и термомеханические свойства полиэлектролитных комплексов на основе карбоксиметилцеллюлозы и полиэтиленimina

*В.Л. Демченко, В.И. Штомпель, Л.А. Гончаренко*

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

*С помощью методов широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей и термомеханического анализа исследованы структурная организация и термомеханические свойства полиэлектролитных комплексов (ПЭК), полученных на основе сильных полиэлектролитов – натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и полиэтилениминхлорида, взятых в разном мольном соотношении. Для исследуемой серии ПЭК обнаружено положительное отклонение графика концентрационной зависимости экспериментальных значений температуры стеклования полиэлектролитных комплексов от рассчитанных по аддитивному принципу, что является доказательством образования ПЭК в смесях двух полиэлектролитов. Показано, что такое отклонение максимально для ПЭК стехиометрического состава. Установлено, что структура и термомеханическое поведение полиэлектролитных комплексов различного состава отличаются от структуры выходных полиэлектролитов вследствие формирования интерполимерных ионных групп, а соответственно и кооперативного электростатического взаимодействия между анионным и катионным полиэлектролитами.*

**Ключевые слова:** карбоксиметилцеллюлоза, полиэтиленимин, полиэлектролитные комплексы, структура, термомеханические свойства.

## The structure and thermomechanical properties of polyelectrolyte complexes based on carboxymethylcellulose and polyethyleneimine

*V.L. Demchenko, V.I. Shtompel', L.A. Goncharenko*

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

*The polyelectrolyte complexes (PEC) from oppositely charged polyelectrolytes – sodium salt of carboxymethyl cellulose and polyethyleneimine hydrochloride at various molar ratios were obtained. The structural organization and thermomechanical properties of the prepared PEC were investigated by means of wide-angle X-ray scattering and thermomechanical analysis. A positive deviation of the experimental values of the glass transition temperature from the calculated ones, according to an additive principle, was revealed for the investigated PEC, which is a proof of the PEC formation. It is shown that the concentration dependence of the attains the maximum value for the stoichiometric composition of the PEC. The structure and thermomechanical behavior of the obtained polyelectrolyte complexes of different compositions vary from those of the initial polyelectrolytes. This effect was explained by the formation of interpolymeric ionic groups and cooperative electrostatic interaction between the anionic and cationic polyelectrolyte.*

**Key words:** carboxymethylcellulose, polyethyleneimine, polyelectrolyte complexes, structure, thermomechanical properties.