



<https://doi.org/10.15407/polymerj.46.02.111>
UDC 544.273:54-386:678.554

VALENTYNA BOIKO^{1*} (ORCID: 0000-0002-5527-0468), VALERIY DEMCHENKO^{2**} (ORCID: 0000-0001-9146-8984), SERGIY RIABOV¹ (ORCID: 0000-0003-2996-3794), VOLODYMYR BORTNITSKYI¹ (ORCID: 0000-0003-4954-6533), LARYSA KOBRINA¹ (ORCID: 0000-0001-6801-0801)

¹Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48 Kharkivske Highway, Kyiv 02155, Ukraine,

²E.O. Paton Electric Welding Institute the NAS of Ukraine, 11 Kazymyr Malevych St., Kyiv, 03150, Ukraine,

*e-mail: valboyko54@gmail.com

** e-mail: dvaleriy@ukr.net

POLYELECTROLYTE PECTIN-POLYETHYLENEIMINE COMPLEX AND TERNARY POLYELECTROLYTE-METAL COMPLEXES BASED ON IT: A MAS SPECTROMETRY STUDY

A polyelectrolyte complex (PEC) of pectin (polyanion) and polyethyleneimine (polycation) at an equimolar ratio of carboxylic to amino groups was synthesized. Based on it, polyelectrolyte-metal complexes (PEMC) were prepared by adsorption of copper and silver ions from 0.1 M aqueous solutions of CuSO₄ and AgNO₃ salts. The starting materials (pectin, polyethyleneimine), polyelectrolyte complexes, and polyelectrolyte-metal complexes with Cu²⁺ and Ag⁺ were characterized by pyrolysis mass spectrometry (PMS). The PMS results (total ionic current, amount of volatile products, their specific intensity) indicate significant differences in the behavior of the studied objects during pyrolysis and confirm the formation of a polyelectrolyte complex between pectin and polyethyleneimine. It was found that PEC is thermally less stable than the starting materials (pectin and PEI), probably due to electrostatic interaction and corresponding redistribution of electron density between atoms in the macromolecules of pectin and PEI due to complexation. Differences in the thermal behavior of copper- and silver-containing PEMC are caused by complexation processes in these compounds and the different chemical structures of the obtained samples. The kinetics of the total ionic current during the pyrolysis of pectin-PEI complexes with Cu²⁺ at a temperature of 170 °C and with Ag⁺ at a temperature of 150 °C was studied and it was found that PEMC are thermostable for 30 min at the given temperature. Such PMS results provide evidence for the possibility of forming copper- and silver-containing nanocomposites by thermochemical reduction of Cu²⁺ or Ag⁺ ions in the studied polyelectrolyte-metal complexes based on PEC pectin-polyethyleneimine. The previously proposed mechanism of thermochemical reduction of Cu²⁺ and Ag⁺ ions during the synthesis of the corresponding nanocomposites was confirmed.

Keywords: pectin, polyethylenimine, polyelectrolyte complex, ternary polyelectrolyte-metal complex, pyrolysis mass spectrometry.

УДК 544.273:54-386:678.554

Валентина Бойко^{1*}, Валерій Демченко^{2**}, Сергій Рябов¹, Володимир Бортницький¹, Лариса Кобріна¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,

²Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, 11, Казимира Малевича, Київ, 03150, Україна,

*e-mail: valboyko54@gmail.com

**e-mail: dvaleriy@ukr.net

Цитування: Boiko Valentyna, Demchenko Valeriy, Riabov Sergii, Bortnitskyi Volodymyr, Kobrina Larysa. Polyelectrolyte pectin-polyethyleneimine complex and ternary polyelectrolyte-metal complexes based on it: a mas spectrometry study. Polimernyi Zhurnal. 2024. 46, no. 2: 111—118. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.02.111>

© Publisher PH "Akadempriodyka" of the NAS of Ukraine, 2024. This is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons CC BY-NC-ND licence

ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТНИЙ КОМПЛЕКС ПЕКТИН-ПОЛІЕТИЛЕНІМІН І ПОТРІЙНИ
ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТ-МЕТАЛІЧНІ КОМПЛЕКСИ НА ЙОГО ОСНОВІ: МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНЕ
ДОСЛІДЖЕННЯ

Синтезовано поліелектролітний комплекс (ПЕК) пектину (поліаніон) і поліетиленіміну (полікатион) за мольного співвідношення функціональних груп (COOH:NH₂) 1:1. На його основі отримано поліелектроліт-металічні комплекси (ПЕМК) адсорбцією іонів міді та срібла з 0,1 М водних розчинів солей CuSO₄ та AgNO₃. Вихідні речовини (пектин, поліетиленімін), поліелектролітний комплекс, поліелектроліт-металічні комплекси з Cu²⁺ і з Ag⁺ досліджували методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС). Результати ПМС (загальний іонний струм, кількість летких продуктів, їхня питома інтенсивність) свідчать про значні відмінності в поведінці досліджуваних об'єктів при піролізі і підтверджують утворення поліелектролітного комплексу між пектином і поліетиленіміном. Виявлено, що ПЕК термічно менш стабільний, ніж вихідні речовини пектин і ПЕІ, ймовірно за рахунок електростатичної взаємодії і, відповідно, перерозподілу електронної густини між атомами в макромолекулах пектину й ПЕІ внаслідок комплексоутворення. Відмінності в характері термічної поведінки мідь- і срібловмісних ПЕМК спричинені процесами комплексоутворення в цих сполуках і різною хімічною будовою отриманих зразків. Досліджено кінетику загального іонного струму при піролізі комплексів пектин-ПЕІ з CuSO₄ за температури 170 °С та з AgNO₃ за температури 150 °С і встановлено, що ПЕМК термостабільні протягом 30 хв за наведеної температури. Такі результати ПМС дають можливість формувати мідь- і срібловмісні наноконізати способом термохімічного відновлення іонів Cu²⁺ чи Ag⁺ у досліджуваних поліелектроліт-металічних комплексах на основі ПЕК пектин-поліетиленімін. Підтверджено запропонований раніше механізм термохімічного відновлення іонів Cu²⁺ та Ag⁺ при синтезі відповідних наноконізатів.

Ключові слова: пектин, поліетиленімін, поліелектролітний комплекс, потрійний поліелектроліт-металічний комплекс, піролітична мас-спектрометрія.

Вступ

Серед широкого кола полімерних матеріалів важливе місце посідають поліелектролітні комплекси завдяки простоті отримання й унікальному поєднанню властивостей електролітів і полімерів. Значний потенціал для створення поліелектролітних комплексів мають поліелектроліти природного походження, а саме полісахариди [1], які проявляють високу біологічну активність, при цьому вони малотоксичні, біосумісні й біодеградабельні. Представником фітополісахаридів є пектин – аніонний поліелектроліт. Другим компонентом при отриманні поліелектролітних комплексів може виступати широко відомий полікатион-поліетиленімін, який має антимікробні властивості [2]. Введення в поліелектролітний комплекс іонів металів (поліелектроліт-металічні комплекси) розширює спектр специфічних властивостей (напівпровідникова та провідникова провідність, оптичні властивості, висока хімічна, каталітична та антимікробна активність та ін.), що зумовлює використання цих полімерних матеріалів у нових галузях [3–7].

Метою цієї роботи є дослідження методом

піролітичної мас-спектрометрії особливостей будови й термічної поведінки поліелектролітного комплексу на основі пектину й поліетиленіміну та поліелектроліт-металічних комплексів складу пектин-Cu²⁺-поліетиленімін і пектин-Ag⁺-поліетиленімін.

Експериментальна частина

Для отримання поліелектролітних комплексів (ПЕК) і поліелектроліт-металічних комплексів (ПЕМК) використовували такі реагенти:

- пектин цитрусовий виробництва “Cargill Deutschland GmbH” (Німеччина), M_n ~30000.

Пектин – це природний полімер D-галактуранової кислоти. Головний ланцюг молекули пектину побудований з 1→4 зв'язаних залишків галактуранової кислоти, а бічні ланцюжки складаються з 2-О-заміщеної L-рамнопіранози, галактози та інших моно-

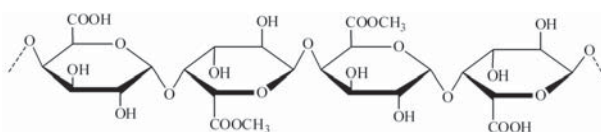


Рис. 1. Формула пектину

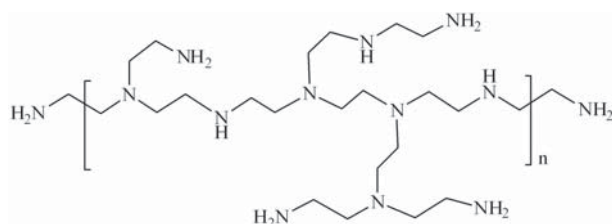


Рис. 2. Формула поліетиленіміну

сахаридів (рис. 1). Пектин має емпіричну формулу $(C_6H_8O_6)_n \cdot (OCH_3)_m$, де $n \sim 50$, $m = 30-80$ % від n .

- поліетиленімін (ПЕІ) розгалуженої будови (безводний) виробництва фірми "Aldrich", $M_n = 10000$, $M_w = 25000$.

Поліетиленімін – синтетичний полімер, загальна формула якого наведена на рис. 2.

Плівки ПЕК формували за $T = 20 \pm 2$ °С шляхом змішування 5 %-вих водних розчинів пектину й ПЕІ, взятих за мольного співвідношення функціональних груп 1:1, відповідне вагове співвідношення пектин:ПЕІ = 1,000:0,366 г/г. Отримані розчини ПЕК виливали на політетрафторетиленові пластини й сушили за тієї ж температури до сталої ваги. Сухі плівки ПЕК промивали дистильованою водою до досягнення нейтрального рН, вакуумували й сушили за $T = 20 \pm 2$ °С до сталої ваги. Товщина плівок ПЕК становила 100 мкм.

Зразки поіелектроліт-металічних комплексів (ПЕМК) отримували, занурюючи плівки ПЕК у водні розчини солей $CuSO_4$ чи $AgNO_3$ за концентрації 0,1 моль/л. При цьому плівки ПЕК сорбували іони металів і набували темно-синього кольору в разі комплексоутворення з Cu^{2+} і темно-червоного кольору в разі комплексоутворення з Ag^+ .

Вихідні речовини (пектин, поліетиленімін), поіелектролітний комплекс, а також поіелектроліт-металічні комплекси з Cu^{2+} і Ag^+ досліджували методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС), який, як відомо [8], дає змогу оцінювати особливості молекулярної будови складних органічних об'єктів за складом продуктів їх термодеструкції.

Дослідження виконували на мас-спектрометрі МХ-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей у діапазоні масових чисел 1–4000. Маса зразків

становила 0,5 мг. Мас-спектри легких продуктів термодеструкції обробляли за допомогою комп'ютерної програми, яка дає змогу реєструвати інтенсивність (I) кожного легкого компонента за інтегральною площею під відповідним піком. Отримані мас-спектри продуктів аналізували, виходячи з хімічних формул вихідних речовин за допомогою каталогу іонних фрагментів [8].

Результати дослідження та їх обговорення

Криві температурної залежності загального іонного струму виділення легких продуктів термодеструкції (термограми) пектину, поліетиленіміну та їх комплексу наведено на рис. 3.

Як видно з рисунка, термограма піролізу пектину (крива 1) має східчасту форму. До температури 100 °С крива загального іонного струму (ЗІС) стрімко зростає. За цієї температури в мас-спектрі фіксуються тільки легкі компоненти з $m/z = 18$ (H_2O) і 17 (OH^-). В інтервалі температур 109–146 °С показник ЗІС залишається в межах 93–97 ум. од. (табл. 1). Затим до температури 170 °С загальний іонний струм зростає на 19 ум. од., і в мас-спектрі за цієї температури, крім продуктів з $m/z = 18$ і 17, реєструються іонні фрагменти (ІФ) з $m/z = 29$ (CHO) і 44 (CO_2), що пов'язано, вочевидь, з відриванням бічних груп $COOH$ і OH без руйнування головного ланцюга й мономерних ланок макромолекул

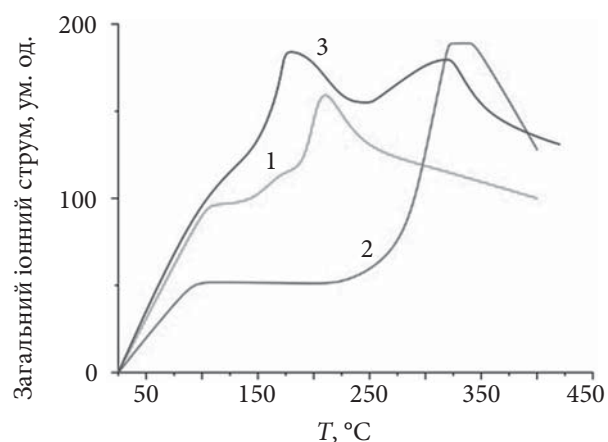


Рис. 3. Термограми піролізу пектину (1); поліетиленіміну (2) та поіелектролітного комплексу пектин-поліетиленімін (3)

Таблиця 1. Температура розкладання, загальний іонний струм і кількість іонних фрагментів при піролізі пектину, поліетиленіміну та ПЕК пектин-ПЕІ

Об'єкт дослідження	Температура, °С	Загальний іонний струм, ум. од.	Кількість іонних фрагментів, од.
Пектин	100	93	2
	170	116	4
	210	169	15
ПЕІ	100	52	2
	340	189	51
ПЕК пектин-ПЕІ	100	106	7
	180	185	10
	250	155	22
	326	179	52

пектину. В інтервалі температур від 170 до 190 °С на термограмі фіксується невелике плато (за $T=190$ °С показник $J = 116$ ум. од.); основна термодеструкція пектину відбувається в інтервалі температур від 190 до 225 °С. За температури 210 °С спостерігається максимальний іонний струм ($J = 169$ ум. од.), і в мас-спектрі фіксуються 15 іонних фрагментів, серед яких найбільшою питомою інтенсивністю відзначаються леткі продукти з $m/z = 31$ (OCH_3) і 32 ($\text{OCH}_3 + \text{H}^+$), а також з $m/z = 96$ ($\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_4$) і 95 ($\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_3$). Слід зазначити, що ІФ з $m/z = 95$ та 96, імовірно, є ланками *D*-галактуранової кислоти, що може підтвердити руйнування головного ланцюга макромолекули пектину.

При піролізі ПЕІ загальний іонний струм виділення летких компонентів за $T = 89$ °С сягає показника $J = 51$ ум. од. і не змінюється до температури 240 °С (рис. 3, крива 2, табл. 1). Мас-спектр ПЕІ за $T = 100$ °С налічує лише два летких продукти з $m/z = 44$ та $m/z = 18$, які відповідають десорбції CO_2 та H_2O . Лише ці леткі компоненти фіксуються й за температури 230 °С. В інтервалі температур 240–280 °С на кривій ЗІС ПЕІ спостерігається плавний підйом на 20 ум. од., далі стрибкоподібне (майже втричі) збільшення цього показника за температури 320 °С. Мас-спектр, знятий за температури 270 °С, налічує 12 ІФ, а за $T = 320$ °С у мас-спектрі реєструються вже 46 летких, за $T=340$ °С – 51 од. (табл. 1). Тобто в температурних межах 320–345°С відбувається термодеструкція головних ланцюгів макромолекул ПЕІ. Серед іонних фрагментів з високою пито-

мою інтенсивністю в мас-спектрі реєструються такі, що належать до бічних груп: $m/z = 44$ ($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$), 30 (CH_2NH_2), 42 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$), 43 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$), а також леткі компоненти, утворені під час деструкції головного ланцюга макромолекули ПЕІ: $m/z = 56$ ($-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$), 58 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$), 99 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3$), 85 (мономерна ланка $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2$), 71 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$), 70 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$). У мас-спектрі ПЕІ за $T = 340$ °С фіксується іонний фрагмент з найбільшим $m/z = 140$, який можна порівняти з молекулярною масою трьох мономерних ланок полімеру.

Термограма ПЕК пектин-ПЕІ (рис. 3, крива 3) характеризується наявністю двох інтервалів термодеструкції. На першій стадії крива 3 на ділянці до $T=100$ °С майже збігається з термограмою пектину (крива 1), але показник ЗІС для комплексу вищий на 13 ум. од. порівняно з цим показником для пектину і більша втричі кількість іонних фрагментів (табл. 1). Крім летких з $m/z = 17$, 18 і 44, які фіксуються за температури 100 °С у мас-спектрах вихідних пектину й ПЕІ, мас-спектр ПЕК містить іонні фрагменти, що є в мас-спектрах вихідних сполук за інших температур, а саме газоподібні продукти з $m/z = 43$ (CH_3CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$), 45 (COOH , $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$), а також компоненти, характерні для мас-спектра ПЕІ: $m/z = 57$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2$), 71 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$). Максимальне виділення летких компонентів на першій стадії термодеструкції ПЕК відбувається за температури 180 °С (на 30 °С нижчої, ніж для пектину), що досить добре корелює з результатами термогравіметричного аналізу. За даними ТГА [7] максимальна швидкість деструкції на

першій стадії спостерігається за $T=198\text{ }^{\circ}\text{C}$. Загалом на ТГ кривій ПЕК спостерігали 3 стадії десструкції: крім зазначеної, спостерігали максимуми за температури $346\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $572\text{ }^{\circ}\text{C}$. За температури $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ утворюються 10 летких продуктів із загальним іонним струмом 185 ум. од. (табл. 1), причому виділяються по два фрагменти з $m/z = 16$ (CH_4 , NH_2^-) і $m/z = 17$ (OH^- , NH_3). Інші фрагменти з $m/z = 18, 28, 44$ та 45 зустрічаються в мас-спектрах обох вихідних речовин. Слід звернути увагу на відсутність у мас-спектрі ПЕК летких з $m/z = 31$ (OCH_3) і 32 ($\text{OCH}_3 + \text{H}^+$), які утворюються за рахунок групи $-\text{CH}_3\text{CO}$ в мас-спектрі пектину. Можна припустити, що утворення комплексу відбувається за участю цієї групи. Як було сказано вище, мас-спектр ПЕІ за $T=230\text{ }^{\circ}\text{C}$ складається всього з двох компонентів, натомість у мас-спектрі ПЕК вже за температури $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ є ІФ з $m/z = 55$ ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2$) і 57 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2$), які утворюються при термодеструкції ПЕІ за $T=340\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В точці перегину кривої 3 (рис. 3) між двома стадіями терморозкладання ПЕК за температури $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ показник ЗІС становить 155 ум. од. (табл. 1). У мас-спектрі реєструються 22 летких компоненти. Крім тих, які фіксуються в спектрі за $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$, за температури $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ виділяються також фрагменти з $m/z = 94$ ($\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_2$) і 95 ($\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_3$), характерні для пектину, а також ІФ з $m/z = 108$ ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$), 109 ($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2$) і 122 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3$) – фрагменти ПЕІ.

Друга стадія терморозкладання ПЕК спостерігається в діапазоні температур $250\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ з максимумом за $T=326\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3, крива 3), що на $14\text{ }^{\circ}\text{C}$ нижче порівняно з ПЕІ. За такої температури утворюються 52 летких продукти з загальним іонним струмом 179 ум. од. . Інтенсивнішими є фрагменти з невеликим m/z , частина з них належить як пектину, так і ПЕІ. Але переважно це газоподібні компоненти термодеструкції ПЕІ, причому їхня питома інтенсивність менша, ніж у вихідного ПЕІ.

Отже результати ПМС (загальний іонний струм, кількість летких продуктів, їхня питома інтенсивність) свідчать про значні відмінності у поведінці досліджуваних об'єктів при піролізі й підтверджують утворення поліелектролітного комплексу між пектином і поліетиленіміном. Слід зауважити, що ПЕК термічно менш стабільний, ніж вихідні речовини пектин і ПЕІ,

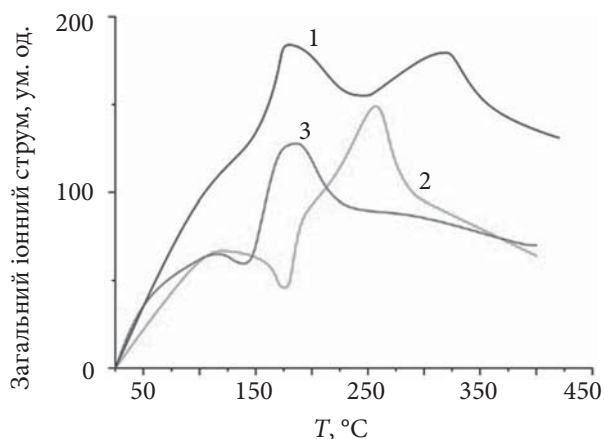


Рис. 4. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції: ПЕК пектин-ПЕІ (1); ПЕМК пектин- Cu^{2+} -ПЕІ (2) та ПЕМК пектин- Ag^+ -ПЕІ (3)

ймовірно за рахунок електростатичної взаємодії та перерозподілу електронної густини між атомами в макромолекулах пектину й ПЕІ внаслідок комплексоутворення.

На рис. 4 наведено термограми ПЕК пектин-ПЕІ (крива 1) і поліелектроліт-металічних комплексів пектин- Cu^{2+} -ПЕІ (крива 2) та пектин- Ag^+ -ПЕІ (крива 3).

Неоднорова форма кривих рис. 4 беззаперечно свідчить про різну хімічну будову зразків і, отже, підтверджує формування поліелектроліт-металічних комплексів. На термограмі зразка пектин- Cu^{2+} -ПЕІ видно два чіткі інтервали термодеструкції: $0\text{--}170\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $185\text{--}285\text{ }^{\circ}\text{C}$. На першій стадії за температури $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ утворюються 12 летких компонентів із загальним іонним струмом 66 ум. од. (табл. 2). Найбільшу питому інтенсивність мають леткі з $m/z = 17$ (OH^- , NH_3), 18 (H_2O , NH_4^+) та 44 (CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$), які є в мас-спектрах як пектину, так і ПЕІ. Інші іонні фрагменти утворюються при руйнуванні ланцюга ПЕІ. За температури $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ (середня за температурою точка термограми) в мас-спектрі зразка пектин- Cu^{2+} -ПЕІ реєструються 26 ІФ з показником загального іонного струму 85 ум. од. (табл. 2). До складу мас-спектра входять газоподібні продукти, зареєстровані у мас-спектрах пектину й ПЕІ, а також ІФ з $m/z = 80$, який, крім фрагмента молекули ПЕІ ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$), може бути триоксидом сірки (SO_3), утвореним при термічному розкладанні солі CuSO_4 .

Таблиця 2. Температура розкладання, загальний іонний струм і кількість іонних фрагментів при піролізі ПЕМК пектин-Cu²⁺-ПЕІ та пектин-Ag⁺-ПЕІ

Об'єкт дослідження	Температура, °С	Загальний іонний струм, ум. од.	Кількість іонних фрагментів, од.
Пектин-Cu ²⁺ -ПЕІ	100	66	12
	190	85	26
	260	165	110
Пектин-Ag ⁺ -ПЕІ	100	62	14
	190	129	32
	260	89	37

Основна термодеструкція зразка пектин-Cu²⁺-ПЕІ відбувається за температури 260 °С, коли утворюються 110 іонних фрагментів (табл. 2). У мас-спектрі наявні леткі продукти, характерні для мас-спектрів пектину й ПЕІ: $m/z = 15$ (CH₃), 16 (CH₄, NH₂⁻), 17 (OH⁻, NH₃), 28 (CO, CH₂N), 29 (CHO, CH₃N), 30 (CH₂NH₂), 31 (OCH₃), 32 (OCH₃+H⁺), 50 (C₄H₂) та 51 (C₄H₃); велика кількість компонентів, які виділяються при руйнуванні макромолекулярних ланцюгів ПЕІ, зокрема й компоненти з великою молекулярною масою (від 100 до 175). Це свідчить про значне послаблення зв'язків між атомами в макромолекулярному ланцюзі ПЕІ. Крім того, найбільшу питому інтенсивність у мас-спектрі має леткий продукт з $m/z = 64$, який можна ідентифікувати як діоксид сірки (SO₂), спостерігається також і леткий з $m/z = 80$ (триоксид сірки). Такі результати ПМС є підтвердженням утворення ПЕМК пектин-Cu²⁺-ПЕІ.

На термограмі зразка пектин-Ag⁺-ПЕІ також видно дві стадії термодеструкції (рис. 4, крива 3). За температури 100 °С цей зразок розкладається майже так само, як і пектин-Cu²⁺-ПЕІ: показник загального іонного струму $J = 62$ (табл. 2), склад ІФ у мас-спектрі майже однаковий. Другий максимум термодеструкції спостерігається за температури 190 °С ($J = 129$ ум. од., $K = 32$ од.). Мас-спектр ПЕМК пектин-Ag⁺-ПЕІ за цієї температури складається з летких продуктів, характерних як для пектину, так і для ПЕІ, а також у невеликій кількості є леткий компонент з $m/z = 46$, який можна ідентифікувати як оксид азоту(IV) (NO₂). Як видно з рис. 4, температурний інтервал другої стадії термодеструкції пектин-Ag⁺-ПЕІ (150–225 °С) вужчий порівняно з мідьвмісним ПЕМК, а вище $T = 225$ °С загальний іонний струм ви-

ділення летких продуктів для цього зразка повільно знижується з 90 ум. од. (225 °С) до 70 ум. од. (400 °С). За температури 260 °С у мас-спектрі зразка з Ag⁺ реєструються 37 ІФ, що на 5 одиниць більше, ніж за температури 190 °С, здебільшого це фрагменти руйнування макроланцюгів ПЕІ, але їхня питома інтенсивність значно нижча. Ряд з 10 найінтенсивніших іонних фрагментів у мас-спектрах при піролізі ПЕМК пектин-Ag⁺-ПЕІ за температури 190 і 260 °С майже однаковий.

Слід підкреслити відмінності в характері термічної деструкції досліджуваних ПЕМК, що наочно демонструється їхніми термограмами (рис. 4, криві 2, 3). Як видно, другий максимум термодеструкції зразка пектин-Ag⁺-поліетиленімін спостерігається за температури 190 °С, тобто основне термічне розкладання починається за температури на 50 °С нижчої, ніж для зразка пектин-Cu²⁺-поліетиленімін. Водночас у максимальній точці термограми зразка з Ag⁺ показник ЗІС на 36 ум. од. нижчий, ніж у зразка з Cu²⁺ (пор. 129 і 165, табл. 2), і більш ніж утричі менша кількість іонних фрагментів у мас-спектрі. Крім того, максимальне масове число для зразка пектин-Cu²⁺-ПЕІ становить $m/z = 175$ (C₉H₁₁N₄), для ПЕМК пектин-Ag⁺-поліетиленімін $m/z = 108$ (C₆H₈N₂).

Відновленням іонів металів до металічного стану в об'ємі ПЕМК можна отримувати металовмісні наноккомпозити – матеріали з унікальним комплексом фізичних, оптичних, каталітичних і біомедичних властивостей [9, 10]. З відомих способів відновлення (хімічне відновлення за участю сполук-відновників, радіаційно-хімічне, термохімічне) термохімічний спосіб найбільш економічно й екологічно щадний, оскільки не потребує залучення додаткових

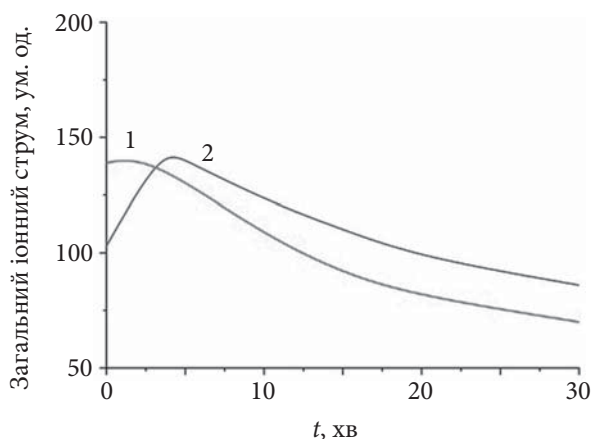


Рис. 5. Кінетика загального іонного струму ПЕМК пектин-ПЕІ- CuSO_4 (170 °C) (1), ПЕМК пектин-ПЕІ- AgNO_3 (150 °C) (2)

реактивів і дорогого обладнання. У попередніх дослідженнях [7] встановлено оптимальну температуру відновлення іонів Cu^{2+} та Ag^+ в об'ємі ПЕМК на основі пектину й поліетиленіміну. Для підтвердження термічної стійкості поліелектроліт-металічних комплексів і, отже, можливості термохімічного відновлення іонів металів при отриманні цим методом металовмісних наноконкомпозитів досліджено кінетику загального іонного струму при піролізі ПЕМК пектин-ПЕІ з CuSO_4 та з AgNO_3 за температури 170 і 150 °C відповідно (рис. 5).

Як видно з рис. 5, при прогріванні зразків протягом 30 хв показник загального іонного струму виділення легких продуктів як для зразка з CuSO_4 (крива 1), так і для зразка з AgNO_3 (крива 2) знижується приблизно вдвічі, відповідно зменшується кількість легких компонентів термодеструкції. Тобто системи ПЕМК пектин-ПЕІ- CuSO_4 і ПЕМК пектин-ПЕІ- AgNO_3 термостабільні протягом 30 хв за відповідної температури. Такі результати ПМС підтверджують можливість формувати мідь- і срібловмісні наноконкомпозити при термохімічному відновленні іонів Cu^{2+} чи Ag^+ у досліджуваних поліелектроліт-металічних комплексах.

На підставі аналізу отриманих даних підтверджено запропонований раніше [7] механізм термохімічного відновлення іонів Cu^{2+} при синтезі відповідного наноконкомпозиту, який полягає в передаванні електронів від атомів азоту аміногруп поліетиленіміну до іонів Cu^{2+}

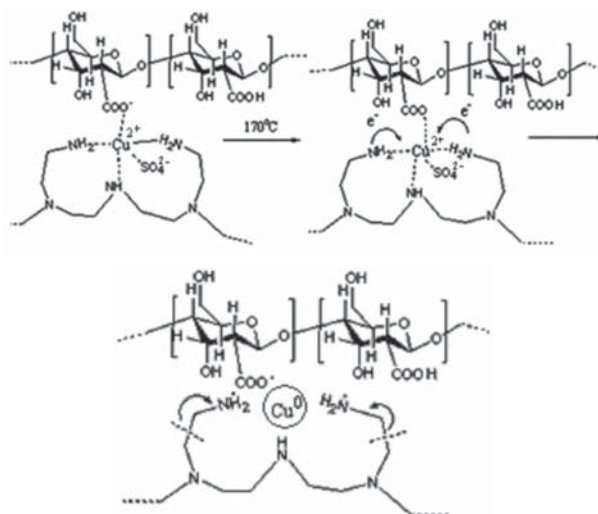


Рис. 6. Механізм утворення наноконкомпозиту пектин- Cu^0 -ПЕІ

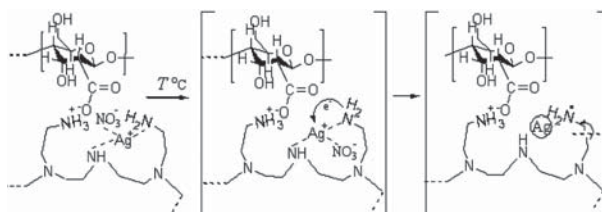


Рис. 7. Механізм утворення наноконкомпозиту пектин- Ag^0 -ПЕІ

за схемою, наведеною на рис.6.

За подібною схемою утворюється металовмісний наноконкомпозит пектин- Ag^0 -поліетиленімін (рис. 7).

Висновки

Результати ПМС-дослідження вихідних сполук пектин і поліетиленімін, їх поліелектролітного комплексу, а також мідь- і срібловмісних поліелектроліт-металічних комплексів на його основі є свідченням перебігу процесів комплексоутворення при синтезі цих сполук. З аналізу термічної поведінки зразків виявлено, що ПЕК термічно менш стабільний, ніж вихідні речовини пектин і ПЕІ, ймовірно за рахунок електростатичної взаємодії та перерозподілу електронної густини між атомами в макромолекулах пектину й ПЕІ внаслідок комплексоутворення. Різна хімічна будова мідьвмісного й срібловмісного ПЕМК позначилася на характе-

рі їхніх термограм.

З метою подальшого формування металовмісних нанокмполімерів способом термохімічного відновлення іонів Cu^{2+} і Ag^+ в об'ємі ПЕМК вивчено кінетику загального іонного струму при піролізі ПЕМК пектин-ПЕІ з CuSO_4 за температури $170\text{ }^\circ\text{C}$ та з AgNO_3 за температури $150\text{ }^\circ\text{C}$ і доведено термостабіль-

ність комплексів протягом 30 хв за відповідної температури. За результатами аналізу отриманих методом піролітичної мас-спектрометрії даних підтверджено запропонований раніше механізм термохімічного відновлення катіонів металів в об'ємі ПЕМК, який полягає в передаванні електронів від атомів азоту аміногруп поліетиленіміну до іонів міді й срібла.

REFERENCES

1. Lal N., Nair A., Verma N. The Use of Natural Polymers in Formation of Polyelectrolyte Complexation. Bulletin of Faculty of Pharmacy Cairo University. 2021, **59**(1): 1–10. <https://doi.org/10.54634/2090-9101.1020>.
2. Vicennati, P., Giuliano, A., Ortaggi, G., & Masotti, A. (2008). Polyethylenimine in medicinal chemistry. Current medicinal chemistry, **15**(27), 2826–2839. <https://doi.org/10.2174/092986708786242778>.
3. Zhu T., Zhang J., Tang C. Metallo-polyelectrolytes: correlating macromolecular architectures with properties and applications. Trends in chemistry. 2020, **2**(3): 227–240. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.12.004>.
4. Demchenko V., Riabov S., Kobylinskyi S., Goncharenko L., Rybalchenko N., Kruk A., Shut M. Effect of the type of reducing agents of silver ions in interpolyelectrolyte-metal complexes on the structure, morphology and properties of silver-containing nanocomposites. Scientific Reports, 2020, **10**(1): 7126. <https://doi.org/10.1038/s41698-020-64079-0>.
5. Shibraen M.H., Ibrahim O.M., Asad R.A., Yang S., El-Aassar M.R. Interpenetration of metal cations into polyelectrolyte-multilayer-films via layer-by-layer assembly: Selective antibacterial functionality of cationic guar gum/polyacrylic acid-Ag⁺ nanofilm against resistant E. coli. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021, **610**: 125921. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125921>.
6. Herrera S.E., Agazzi M.L., Apuzzo E., Cortez M.L., Marmisollé W.A., Tagliacruzchi M., Azzaroni O. Polyelectrolyte-multivalent molecule complexes: physicochemical properties and applications. Soft Matter, 2023, **19**(11): 2013–2041. <https://doi.org/10.1039/D2SM01507B>.
7. Demchenko V.L. Nanocomposites based on polyelectrolyte complexes of polysaccharides and nanoparticles of copper and silver. – Manuscript. Thesis for doctor of chemical sciences degree by specialty 02.00.06 – macromolecular chemistry. – Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, 2021. http://ihvs.kiev.ua/wp-content/uploads/2021/03/Demchenko_aref.pdf.
8. Beynon J.H. Mass spectrometry and its applications to organic chemistry. Amsterdam: Elsevier, 1960: 424.
9. Bediak J. K., El Ouardi Y., Mouele E. S. M., Mensah B., Repo E. Polyelectrolyte and polyelectrolyte complex-incorporated adsorbents in water and wastewater remediation – A review of recent advances. Chemosphere, 2023: 138418. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138418>.
10. Demchenko V., Riabov S., Sinelnikov S., Radchenko O., Kobylinskyi S., Rybalchenko N. Novel approach to synthesis of silver nanoparticles in interpolyelectrolyte complexes based on pectin, chitosan, starch and their derivatives. Carbohydrate Polymers, 2020, **242**, 116431. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125921>.

Received 23.05.2024