

В. І. Штомпель, С. П. Бененко, В. І. Унрод, Т. А. Поліщук,
член-кореспондент НАН України Ю. Ю. Керча

Особливості структури поліелектролітних комплексів на основі хітозану і поліметакрилової кислоти

За допомогою методів ІЧ спектроскопії, широко- й малокутового розсіювання рентгенівських променів показано утворення поліелектролітних комплексів у сумішах хітозану і поліметакрилової кислоти, а також досліджено структуру цих полімерних систем. Встановлено утворення в об'ємі поліелектролітних комплексів аморфно-кристалічної структури нового типу та визначено параметри їх мікрогетерогенної структури.

В останні два десятиріччя одним із основних напрямів дослідження полімерів є поліелектролітні комплекси (ПЕК), що отримані на основі слабких або сильних аніонного і катіонного поліелектролітів (ПЕ), роль яких відіграють відповідно полімерні кислоти та луѓи або їх солі [1]. Важливість досліджень процесів комплексоутворення в сумішах двох протилежно заряджених ПЕ полягає насамперед у тому, що подібні процеси проходять у біологічних об'єктах, а також у широкому застосуванні цих полімерних систем, зокрема водорозчинних ПЕК у ролі флокулянтів, а осади нерозчинних ПЕК (на основі сильних ПЕ) — у ролі напівпроникних мембран [1, 2].

Незважаючи на значну кількість наукових публікацій, присвячених переважно, встановленню факту утворення ПЕК (у сумішах двох протилежно заряджених ПЕ) та вивченню їх фізико-хімічних властивостей, на сьогодні в літературі відсутні детальні дослідження структури та властивостей цих полімерних систем [1], за винятком лише наших власних досліджень [3–5].

У зв'язку з цим було поставлено за мету дослідити структурну організацію нестехіометричних ПЕК на основі катіонного та аніонного поліелектролітів природного і синтетичного походження.

Для проведення досліджень використовували:

катіонний ПЕ — хітозан (ХТЗ) — продукт фірми “Sigma-Aldrich”, ступінь діацетилювання 75%, ММ= 100000–200000;

аніонний ПЕ — поліметакрилова кислота (ПМК) — продукт фірми “Fluka”, ММ= 40 000–70 000.

Формування ПЕК виконували шляхом додавання (при змішуванні) ХТЗ, який знаходився у воді, взятий у кількості 5%-го водного розчину, 5 %-го водного розчину ПМК (рН 5,7–6,0), при цьому, на відміну від утворення нестехіометричних ПЕК змішаного типу на основі Na-солі карбоксиметилцелюлози і поліетиленіміну [4], при змішуванні ХТЗ і ПМК практично миттєво відбувалися процеси “молекулярного упізнання” і самозбирання протилежно заряджених ПЕ, які мали прояв в утворенні згустків з подальшим їх частковим осіданням. Слід відзначити, що утворення таких згустків та їх подальше осідання спостерігалось переважно при формуванні стехіометричних ПЕК [4, 5]. Після витримки цієї суміші впродовж 1 год при 60 °С утворювались чіткі осади, які промивали водою до рН 6,8–7,0

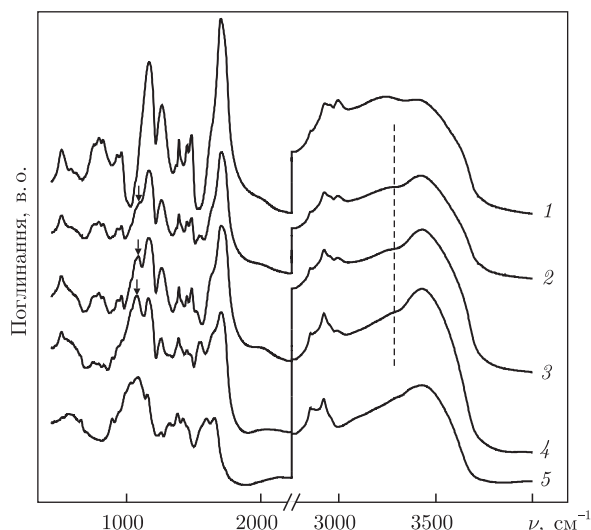


Рис. 1. ІЧ спектри Фур'є ПМК (1), ХТЗ (5) та ПЕК, мольна частка катіонного ПЕ в яких становить: 0,33 (2), 0,50 (3) та 0,67 (4)

і сушили на склі впродовж 6 год при $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$, а потім при $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ до постійної маси. Мольні співвідношення ХТЗ:ПМК становили 5 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 і 1 : 5 відповідно.

Ідентифікацію отриманих сумішей ХТЗ і ПМК виконували методом ІЧ-спектроскопії за допомогою ІЧ спектрометра Фур'є "Tensor 37" фірми "Bruker".

Дослідження особливостей аморфної і аморфно-кристалічної структури вихідних ПЕ і нестехіометричних ПЕК проводили методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, юстировка якого виконана на проходження первинного пучка випромінювання через досліджуваний зразок.

Структуру ПЕК на нанорозмірному рівні досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів із використанням рентгенівської камери КРМ-1 зі щільним колімактором, виконаним методом Краткі.

Усі рентгеноструктурні дослідження проводили в $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром, при $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$.

При зіставленні ІЧ-спектрів Фур'є (рис. 1) отриманих сумішей ХТЗ й ПЕК виявлено появу двох смуг поглинання: перша має прояв при частотах 1090, 1084 й 1078 cm^{-1} (вказані стрілкою) при зростанні в сумішах мольної частки ХТЗ від 0,33 до 0,50 і 0,67 та при $\nu = 3280 \text{ cm}^{-1}$ (позначено пунктирною лінією). Якщо смуга поглинання, що знаходиться в інтервалі частот від 1090 до 1078 cm^{-1} , характеризує насамперед полісахаридний скелет ХТЗ [6], то прояв смуги при $\nu = 3280 \text{ cm}^{-1}$ є наслідком існування електростатичних взаємодій між аніонами ($-\text{COO}^-$) іонних груп і протонами $-\text{N}^+\text{H}_3$ -груп [3], які знаходяться в протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгах, а отже є доказом, що суміші ХТЗ і ПМК — ПЕК.

При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм ПЕК (рис. 2) встановлено, що ці полімерні системи (при вмісті в їх складі мольної частки ХТЗ від 0,33 до 0,67 (ПМК від 0,67 до 0,33)), мають аморфно-кристалічну структуру, яка відрізняється від структури чистих аніонного і катіонного ПЕ. Так, прояв на рентгенівській дифрактограмі ПМК двох дифракційних максимумів дифузного типу (аморфних гало), кутове по-

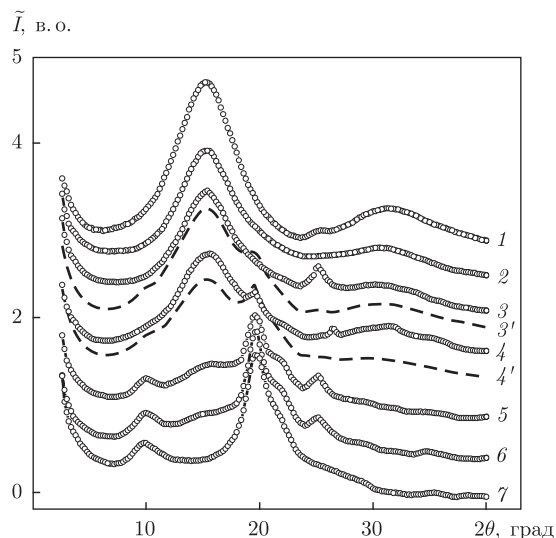


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПМК (1), ХТЗ (7) та ПЕК, мольна частка ХТЗ в яких становить: 0,17 (2), 0,33 (3), 0,50 (4), 0,67 (5) й 0,83 (6).
Криві: 1–7 — експериментальні дані; 3'; 4' — розрахункові дані

ложення ($2\theta_m$) яких становить $15,2$ й $35,4^\circ$ (див. криву 1 на рис. 2), вказує на аморфну структуру цього слабкого аніонного ПЕ. На основі аналізу кількості атомів (електронів) в основних макроланцюгах та їх бокових відгалуженнях, зробили висновок, що головне за інтенсивністю аморфне гало характеризує близький порядок при трансляції в просторі -COOH-груп та фрагментів основних макроланцюгів, тоді як менш інтенсивне аморфне гало — переважно -CH₃-груп. У свою чергу, ХТЗ має аморфно-кристалічну структуру (рівень кристалічності близько 60%, ефективний розмір кристалітів — 4,5 нм [7]), про що свідчить прояв на рентгенівській дифрактограмі цього слабкого катіонного ПЕ (на фоні уявного аморфного гало з вершиною при $2\theta_m \approx 20^\circ$) одного мультиплетного дифракційного максимуму при $2\theta_m = 9,8^\circ$ та двох основних за інтенсивністю дифракційних максимумів дискретного типу при $2\theta_m = 19,6^\circ$ і $2\theta_m = 21,8^\circ$.

Відзначимо, що при мольній частці 0,17 катіонного ПЕ (0,83 аніонного ПЕ) у складі ПЕК останній має аморфну структуру, близьку до структури ПМК (криві 1, 2 на рис. 2). На це вказує прояв на рентгенівській дифрактограмі цього зразка ПЕК двох аморфних гало при $2\theta_m = 15,2^\circ$ і $2\theta_m = 30,8^\circ$, співвідношення інтенсивностей яких є аналогічним із тим, яке має місце на дифрактограмі ПМК. Однак при зростанні мольної частки ХТЗ до 0,33 (зменшенні на відповідну величину вмісту ПМК) у складі ПЕК на дифрактограмі цього зразка ПЕК (див. криву 3 на рис. 2) має місце прояв одного дифракційного максимуму дискретного типу при $2\theta_m = 25,1^\circ$, який відсутній на дифрактограмі чистого ХТЗ. Цей максимум вказує на появу в об'ємі ПЕК мікрообластей (кристалітів), які виявляють далекий порядок при трансляції у просторі фрагментів протилежно заряджених макроланцюгів ПЕ. Ці кристаліти мають структуру, що відрізняється від структури кристалітів в об'ємі чистого ХТЗ. Проведена методом Шеррера [3] оцінка ефективного розміру L цих кристалітів показала, що $L \approx 5,5$ нм. Рентгенівська дифрактограма зразка ПЕК із еквімольним співвідношенням у його складі катіонного і аніонного ПЕ відображає дифрактограми обох ПЕ у вихідному стані, при цьому має місце прояв і малоінтенсивного дискретного максимуму при $2\theta_m = 26,4^\circ$.

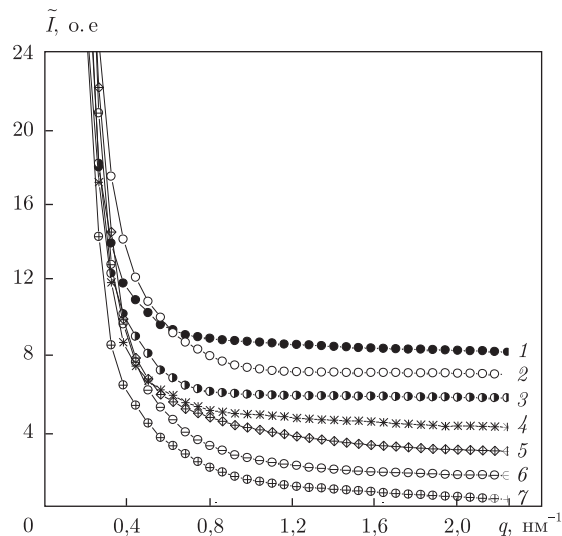


Рис. 3. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів ПМК (1), ХТЗ (7) та ПЕК, мольна частка ХТЗ в яких становить: 0,17 (2), 0,33 (3), 0,50 (4) та 0,67 (5) й 0,83 (6)

Зразки ПЕК, у складі яких мольна частка катіонного ПЕ (ХТЗ) становить 0,67 і 0,83, мають практично однакові рентгенівські дифрактограми, що відображають аморфно-кристалічну структуру ХТЗ, однак на них має місце також прояв, основний за інтенсивністю дифракційний максимум дифузного типу ($2\theta_m \approx 15,2^\circ$), що характеризує аморфну структуру ПМК. Крім того, на рентгенівських дифрактограмах цих зразків ПЕК має місце і дифракційний максимум дискретного типу ($2\theta_m = 25,1^\circ$), що спостерігався на дифрактограмі зразка ПЕК, у складі якого мольна частка ХТЗ становила 0,33. Саме цей максимум характеризує існування аморфно-кристалічної структури в об'ємі ПЕК, утвореної внаслідок кооперативних електростатичних взаємодій між його компонентами.

Аналіз профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних зразків полімерних систем, наведених, в одному випадку, у вигляді залежності I від q (рис. 3), а в іншому — у вигляді графіка Руланда [8] — $s^3 I = f(s^3)$ (I — інтенсивність розсіювання при щільній колімації первинного пучка випромінювання; s й q — пряме значення хвильового вектора у просторі зворотної ґратки ($s = \lambda^{-1} 2 \sin \theta$, $q = 2\pi s$)), показує, що (за винятком ПМК) всі ПЕК і ХТЗ характеризуються існуванням мікрообластей гетерогенності в їх об'ємі.

Проведення оцінки ефективного розміру мікрообластей гетерогенності в об'ємі ПЕК виконували методом Руланда [8], шляхом визначення такого структурного параметра, як діапазон гетерогенності l_p . Параметр безпосередньо пов'язаний із середнім діаметром мікрообластей гетерогенності у двофазовій системі ($\langle l_1 \rangle$ й $\langle l_2 \rangle$):

$$l_p = \phi_2 \langle l_1 \rangle = \phi_1 \langle l_2 \rangle,$$

де ϕ_1 , ϕ_2 — об'ємні частки мікрообластей ($\phi_1 + \phi_2 = 1$). Встановлено, що найменші за розміром мікрообласті гетерогенності має зразок ПЕК, мольна частка ХТЗ у складі якого становить 0,83 (табл. 1).

Ще однією важливою структурною характеристикою для полімерних систем є відносний рівень гетерогенності їх структури. Для його визначення провели розрахунок інваріанта

Таблиця 1. Параметри мікрогетерогенної структури ПЕК на основі хітозану і поліметакрилової кислоти

Склад ПЕК, моль ч.		l_p , нм	Q' , в. о.
ПМК	ХТЗ		
1	0	—	3,3
0,83	0,17	—	6,8
0,67	0,33	70	7,2
0,50	0,50	30	4,5
0,33	0,67	10	6,0
0,17	0,83	20	5,6
0	1	65	6,2

Порода Q' [3] для щільної колімації первинного пучка випромінювання:

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

величина якого є інваріантною щодо форми мікробластей гетерогенності та пропорційною середньоквадратичній флуктуації електронної густини ($\langle\Delta\rho^2\rangle$) в об'ємі псевдодвофазової системи. Із наведених в табл. 1 значень структурного параметра видно, що він не має певної концентраційної залежності.

Таким чином, проведені дослідження структури зразків ПЕК виявили існування в їх об'ємі нового типу аморфно-кристалічної структури, яка утворена в результаті кооперативної електростатичної взаємодії аніонного і катіонного ПЕ. Показано, що всі зразки ПЕК, у складі яких мольна частка катіонного ПЕ $\geq 0,33$, характеризуються мікрогетерогенною структурою з ефективним розміром мікробластей гетерогенності 70–10 нм.

1. Кабанов В. А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи химии. – 2005. – **74**, № 1. – С. 5–23.
2. Zhao Q., Qian J., An Q. et al. Synthesis and characterization of soluble chitosan/sodium carboxymethyl cellulose polyelectrolyte complexes and the pervaporation dehydration of their homogeneous membranes // J. Membr. Sci. – 2009. – **333**, No 1. – /2. – P. 68.
3. Штомпель В. И., Керча Ю. Ю. Структура линейных полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 2008. – 248 с.
4. Саса Б. С., Штомпель В. И., Рябов С. В. та ін. Структура та властивості слабких поліелектролітних комплексів на основі Na-карбоксиметилцелюлози та поліетиленіміну // Полімер. журн. – 2010. – **32**, № 2. – С. 111–116.
5. Штомпель В. И., Саса Б. С. Формування наноструктур в об'ємі поліелектролітних комплексів на основі Na солі карбоксиметилцелюлози та полі-4-винілпіридинхлориду // Вісн. Київ. нац. ун-ту. Сер. фіз.-мат. науки. – 2011. – Вип. № 2. – С. 229–232.
6. Rosca C., Popa M. I., Lisa G., Chitanu G. C. Interaction of chitosan with natural or synthetic anionic polyelectrolytes. I. The chitosan-carboxymethylcellulose complex // Carbohydr. Polym. – 2005. – **62**, No 1. – P. 35–41.
7. Рябов С. В., Штомпель В. И., Кобылинский С. Н. и др. Особенности формирования структуры в смесях полиуретанового катиономера и хитозана // Вопр. химии и хим. технологии. – 2004. – № 2. – С. 131–136.
8. Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode fur die Röntgen-kleinwinkelstreuung von Hochpolymeren // Kolloid Z.; Z. Polym. – 1971. – **В. 247**. – S. 835–843.

Інститут хімії високомолекулярних
сполук НАН України, Київ
Черкаський державний технологічний університет

Надійшло до редакції 17.07.2012

В. И. Штомпель, С. П. Бененко, В. И. Унрод, Т. А. Полищук,
член-корреспондент НАН Украины **Ю. Ю. Керча**

Особенности структуры полиэлектролитных комплексов на основе хитозана и полиметакриловой кислоты

С помощью методов ИК спектроскопии, широко- и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей показано формирование полиэлектролитных комплексов в смесях хитозана и полиметакриловой кислоты, а также исследована структура этих полимерных систем. Установлено образование в объеме полиэлектролитных комплексов аморфно-кристаллической структуры нового типа и определены параметры их микрогетерогенной структуры.

V. I. Shtompel, S. P. Benenko, V. I. Unrod, T. A. Polischuk,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **Yu. Yu. Kercha**

Structure peculiarities of polyelectrolyte complexes based on chitosan and polymethacrylic acid

The formation of polyelectrolyte complexes in mixtures of chitosan and polymethacrylic acid is shown using the methods of IR spectroscopy, wide- and small-angle X-ray scattering. The structure of these polymeric systems is investigated. The formation of polyelectrolyte complexes of the amorphous-crystalline structure of a new type is established, and the parameters of their microheterogeneous structure are determined.