

PACS numbers: 61.05.cf, 72.80.Tm, 73.40.-c, 81.70.Pg, 82.35.-x, 82.45.Gj, 83.60.Np

Структура та властивості потрійних поліелектроліт–металічних комплексів, підданих дії постійного магнітного поля

В. Л. Демченко

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

Досліджено вплив постійного магнітного поля ($B = 0,1$ Тл) на структурну організацію, термомеханічні та електричні властивості потрійних поліелектроліт–металічних комплексів, одержаних на основі поліелектролітних комплексів з еквімольним співвідношенням протилежно заряджених поліелектролітів (пектину і поліетиленіміну) та йонів перехідних металів Cu^{2+} , Ni^{2+} або Co^{2+} . Встановлено, що в міжмолекулярному просторі всіх полімер–металічних систем існують металополімерні комплекси; при цьому під дією постійного магнітного поля відбувається збільшення Бреггової віддалі між шарами макромолекул, координованих йонами Cu^{2+} і Ni^{2+} та її зменшення у випадку катіонів Co^{2+} . Показано, що для вихідного поліелектролітного комплексу та полімер–металічних систем з Cu^{2+} й Ni^{2+} , підданих дії постійного магнітного поля, має місце зниження температури структурного склування, тоді як у випадку з Co^{2+} відбувається її підвищення. Всі полімер–металічні системи, піддані дії постійного магнітного поля, характеризуються підвищенням електропровідності на 1–1,5 порядки.

The effect of a constant magnetic field ($B = 0.1$ T) on the structural organization, thermomechanical and electrical properties of triple polyelectrolyte–metal complex obtained from polyelectrolyte complexes with equimolar ratio of oppositely charged polyelectrolyte (pectin and polyethyleneimine) and transition metal ions, Cu^{2+} , Ni^{2+} , or Co^{2+} , is studied. As revealed, the intermolecular space of all polymer–metal systems is filled with metal–polymer complexes. Under the effect of a constant magnetic field, the Bragg distance between the layers of macromolecules coordinated by Cu^{2+} and Ni^{2+} ions is increased, and in the case of Co^{2+} cations, it is decreased. As shown, in the initial polyelectrolyte complex and polymer–metal systems with Cu^{2+} and Ni^{2+} subjected to a constant magnetic field, the structural glass-transition temperature decreases, whereas in the case of Co^{2+} , it increases. All polymer–metal systems subjected to a constant magnetic field are characterized by conductivity increased by 1–1.5 order of magnitude.

Исследовано влияние постоянного магнитного поля ($B = 0,1$ Тл) на структурную организацию, термомеханические и электрические свойства тройных полиэлектролит–металлических комплексов, полученных на основе полиэлектролитных комплексов с эквимольным соотношением противоположно заряженных полиэлектролитов (пектина и полиэтиленимина) и ионов переходных металлов Cu^{2+} , Ni^{2+} или Co^{2+} . Установлено, что в межмолекулярном пространстве всех полимер–металлических систем существуют металлополимерные комплексы; при этом под действием постоянного магнитного поля происходит увеличение брэгговского расстояния между слоями макромолекул, координированных ионами Cu^{2+} и Ni^{2+} и его уменьшение в случае катионов Co^{2+} . Показано, что для исходного полиэлектролитного комплекса и полимер–металлических систем с Cu^{2+} и Ni^{2+} , подверженных действию постоянного магнитного поля, имеет место снижение температуры структурного стеклования, тогда как в случае с Co^{2+} происходит её повышение. Все полимер–металлические системы, подверженные действию постоянного магнитного поля, характеризуются повышением электропроводности на 1–1,5 порядка.

Ключові слова: поліелектролітний комплекс, сіль металу, потрійний поліелектроліт–металічний комплекс, ефекти магнетизму.

(Отримано 16 серпня 2013 р.)

1. ВСТУП

Прогрес у сучасному матеріалознавстві обумовлює потребу в створенні нових полімерних композиційних матеріалів (ПКМ), які мали б комплекс необхідних функціональних властивостей. Такі матеріали з високою міцністю, тепло- і електропровідністю, спеціальними магнітними і радіопоглинальними властивостями широко використовуються в авіаційній і космічній техніці, машинобудуванні, народному господарстві та інші галузях.

Традиційний шлях створення ПКМ пов'язаний з введенням в полімер спеціальних наповнювачів [1, 2]. Однак наповнювачі не можуть одночасно покращити весь комплекс фізико-механічних властивостей ПКМ. Як правило, покращення заданих властивостей ПКМ може бути досягнуто лише при достатньо великих концентраціях наповнювача. При цьому відбувається покращення одних властивостей за рахунок погіршення інших. Наприклад, для суттєвого підвищення тепло- і електропровідності ПКМ необхідно ввести таку концентрацію провідного наповнювача до складу полімеру, яка призводить до погіршення міцнісних характеристик, утруднює процес переробки. Іншими словами, втрачаються переваги, закладені в полімері. Це звужує можливості області використання подібних ПКМ. Відповідно, існує необхідність розробки методів модифікації, які дозволи б досягнути в ПКМ сукупності корисних власти-

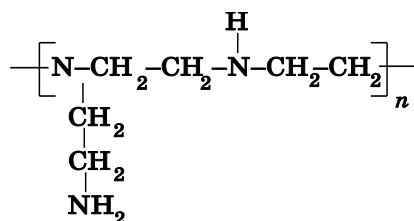
востей без значного підвищення концентрації наповнювачів. Властивості ПКМ мають бути регульованими не тільки за рахунок вибору наповнювача, його концентрації, розмірів, форми, але й шляхом орієнтації наповнювача, можливості зміни характеру його розподілу в матеріалі. Тому важливого значення набувають нові фізичні методи модифікації структури і властивостей ПКМ.

Новим і перспективним методом регулювання структури і властивостей ПКМ є метод впливу різного роду силових полів (ультразвукового, електроіскрового, магнітного, електричного тощо) на формування полімерних матеріалів з метою поліпшення їх властивостей [3].

Метою даної роботи було дослідження впливу постійного магнітного поля на структуру, термомеханічні та електричні властивості потрійних поліелектроліт–металічних комплексів (ППМК), одержаних із використанням аніонного і катіонного поліелектролітів — пектину і поліетиленіміну (ПЕІ) та катіонів перехідних металів Cu^{2+} , Ni^{2+} або Co^{2+} .

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для одержання ПЕК використовували слабкі поліелектроліти (ПЕ):
— аніонний ПЕ–пектин цитрусовий виробництва фірми Cargill Deutschland GmbH (Німеччина), $M_n = 3000\text{--}300000$;
— катіонний ПЕ–поліетиленімін розгалуженої будови (безводний), виробництва фірми Aldrich, $M_n = 10000$, $M_w = 25000$, хімічну будову якого можна представити у вигляді:



Формування ПЕК із аніонного та катіонного ПЕ, взятих у еквімольному співвідношенні, виконували шляхом змішування 5% водних розчинів пектину і ПЕІ при $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$. Протонування аміногруп ПЕІ карбоксильними групами пектину відбувається з утворенням інtermолекулярних йонних груп, а, отже, і ПЕК. Одержані розчини ПЕК виливали на політетрафторетиленові пластини і сушили їх при $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$ до постійної ваги.

Зразки ППМК одержували шляхом сорбції плівками ПЕК йонів перехідних металів з водних розчинів їх солей. Експериментально це здійснювали шляхом занурення плівок ПЕК у водні розчини солей CuSO_4 , NiSO_4 або CoSO_4 , концентрація яких складала $5 \cdot 10^{-3}$

моль/л.

Плівки ППМК одержували як у вихідному стані, так і під дією постійного магнітного поля (шляхом їх висушування протягом 5 год. між полюсами електромагніту з $B = 0,1$ Тл при площині зразка, перпендикулярній до напрямку силових ліній поля) при $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Особливості структури ПЕК і ППМК досліджували методами широко- і малокутового розсіяння Рентгенових променів. Дослідження методом ширококутової Рентгенової дифракції виконували за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07, колімація первинного пучка випромінювання якого виконана за методом Дебая–Шеррера — на проходження первинного пучка випромінювання через досліджуваній зразок полімеру. Дослідження методом малокутової рентгенографії виконували за допомогою камери КРМ-1, в якій щільну колімацію первинного випромінювання здійснювали методом Краткі. Геометричні параметри камери задовольняли умові нескінченної висоти первинного пучка в положенні досліджуваного зразка [4]. Профілі інтенсивності нормували на величину розсіювального об'єму та фактор послаблення первинного пучка досліджуваним зразком полімеру. Усі рентгеноструктурні дослідження виконували в CuK_α -випромінненні, монохроматизованому Ni-фільтром, при $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Термомеханічні дослідження полімерних систем виконували методом пенетрації в режимі одновісного постійного навантаження ($\sigma = 0,5$ МПа) за допомогою установки УИП-70М. Лінійний нагрів зразків здійснювали зі швидкістю 5 град/хв. Дослідження виконували в температурному інтервалі від 20 до 200°C.

Оцінку величини питомої провідності при постійному струмі (σ_{dc}) ПЕК і ППМК виконували шляхом вимірювання опору (R) плівок полімерів, що знаходились між пластинами плоского конденсатора (різниця потенціалів між електродами 100 В) за допомогою тераомметра Е6-13А.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

При порівнянні ширококутових Рентгенових дифрактограм (рис. 1) слабких катіонного та аніонного поліелектролітів, використаних для формування ПЕК, виявлено, що ПЕІ характеризується ближнім впорядкуванням при трансляції в просторі фрагментів його макромолекулярних ланцюгів, тоді як пектин має аморфно-кристалічну структуру і, як показала оцінка ступеня його кристалічності, вона складає близько 65%. Про це свідчить прояв на дифрактограмах ПЕІ (крива 1), незважаючи на розгалужену будову макроланцюгів цього полімеру, одного дифракційного максимуму дифузного (судячи з кутової напівширини) типу («аморфного гало») з кутовим положенням ($2\theta_m$) близько $19,2^\circ$. Середня відстань d між

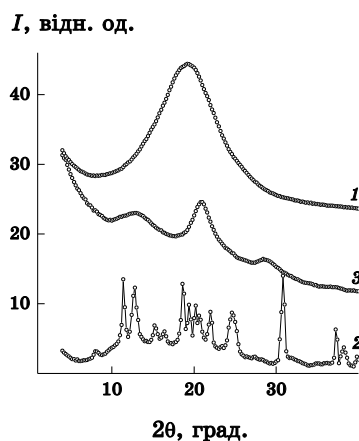


Рис. 1. Ширококутові Рентгенівські дифрактограми ПЕК (1), пектину у вигляді порошку (2) та плівки, одержаної з водного розчину (3).

шарами макромолекулярних ланцюгів в об'ємі ПЕІ, відповідно до Бреггового рівняння:

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

де n — порядковий номер дифракційного максимуму (для полімерів прийнято $n = 1$ внаслідок релаксаційного характеру процесів структуроутворення в їх об'ємі), а λ — довжина хвилі характеристичного Рентгенового випромінювання ($\lambda = 0,154$ нм для CuK_α -випромінювання), становить 0,46 нм. У свою чергу, на Рентгенівській дифрактограмі пектину, який має порошкоподібний вигляд (крива 2), присутня велика кількість синглетних і мультиплетних дифракційних максимумів на тлі уявного аморфного гало з вершиною при $2\theta_m \approx 16,8^\circ$, які характеризують кристалічну структуру цього полісахариду. Оцінка ефективного розміру кристалітів L пектину, виконана за Шерреровою методою [5]:

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

де K — стала, пов'язана з формою кристалітів (за невідомої їх форми $K = 0,9$), а β — кутова напівширина (ширина на половині висоти) дифракційного максимуму, показала, що $L \approx 17,5$ нм (для розрахунків використовували синглетні дифракційні максимуми при $2\theta_m = 18,7$ і $30,8^\circ$). Разом з тим, плівка пектину, одержана з 5% водного розчину, тобто аналогічно з формуванням ПЕК, має лише контури основних за інтенсивністю груп дифракційних максимумів на дифрактограмах порошкоподібного зразка пектину (криві 3 і 2), засвідчуючи про низьку швидкість кристалізації пектину та про рела-

ксадійний характер процесів структуроутворення в полімерах.

Разом з тим із аналізу ширококутових Рентгенових дифрактограм вихідних та сформованих у зовнішньому постійному магнітному полі (ЗПМП) досліджуваних зразків композитів (рис. 2) витікає, що вихідний ПЕК з еквімольним співвідношенням аніонного та катіонного ПЕ характеризується ближнім впорядкуванням фрагментів складових його протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгів. Про що свідчить прояв на його Рентгеновій дифрактограмі (крива 1) одного дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \approx 20,9^\circ$. При цьому, середня Брегґова віддаль між шарами комплементарних макромолекул аніонного та катіонного ПЕ в об'ємі ПЕК становить 0,42 нм. Разом з тим, на дифрактограмі зразка вихідного ПЕК, сформованого під дією ЗПМП має місце зміщення дифракційного максимуму дифузного типу в область менших кутів розсіяння Рентгенових променів (2θ): з $20,9^\circ$ до $20,7^\circ$ (криві 1, 1'). Це вказує, що внаслідок дії магнітного поля середня Брегґова віддаль між шарами комплементарних макромолекул ПЕІ та пектину в об'ємі ПЕК має лише тенденцію до зростання з $d \approx 0,42$ нм до $d \approx 0,43$ нм.

Звертає увагу «гострота» дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \approx 20,7^\circ$ вихідного ПЕК, підданого дії ЗПМП (крива 1'), що дозволяє припустити існування дальнього впорядкуванням фрагментів аніонного та катіонного поліелектролітів.

Примітно, що введення катіонів Cu^{2+} , Ni^{2+} або Co^{2+} в об'єм вихідного ПЕК і утворення ППМК типу ПЕК- Cu^{2+} , ПЕК- Ni^{2+} та ПЕК- Co^{2+} супроводжується зміною дифракційної картини. Про що свід-

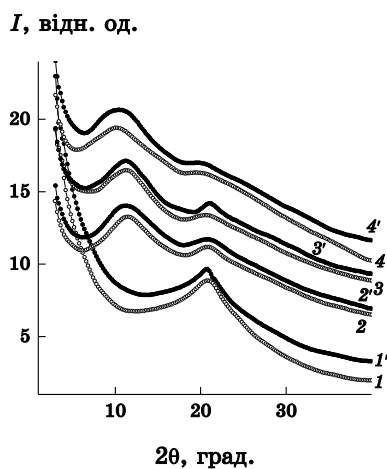


Рис. 2. Ширококутові Рентгенові дифрактограми ПЕК (1), ПЕК- Cu^{2+} (2), ПЕК- Ni^{2+} (3), ПЕК- Co^{2+} (4) та їх аналогів 1'–4', підданих дії постійного магнітного поля.

чить прояв, поряд з малоінтенсивним аморфним гало, інтенсивного дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \approx 11,5^\circ, 11,4^\circ$ та $10,5^\circ$ відповідно (криві 2, 3, 4). Ці дифракційні максимуми, відповідно до роботи [6], характеризують існування в міжмолекулярному просторі ПЕК металополімерних комплексів донорно-акцепторного типу між центральними йонами Me^{2+} і лігандами, в ролі яких, ймовірно, виступають атоми кисню аніонів ($-COO^-$) інтрамолекулярних йонних груп. Разом з тим на відповідних дифрактограмах зразків ПЕК– Cu^{2+} , ПЕК– Ni^{2+} та ПЕК– Co^{2+} , підданих дії постійного магнітного поля, відбувається зміщення дифракційних максимумів з $2\theta_m \approx 11,5^\circ$ до $11,3^\circ$ (ПЕК– Cu^{2+}), з $2\theta_m \approx 11,4^\circ$ до $11,3^\circ$ (ПЕК– Ni^{2+}), з $2\theta_m \approx 10,2^\circ$ до $10,5^\circ$ (ПЕК– Co^{2+}). При цьому під дією постійного магнітного поля середня Брегґова віддаль d між шарами макромолекулярних ланцюгів, координованих катіонами Cu^{2+} або Ni^{2+} , збільшується з 0,77 нм до 0,78 нм, тоді як у випадку катіонів Co^{2+} відбувається зменшення d з 0,87 до 0,84 нм.

У зв'язку з виявленими відмінностями впливу ЗПМП на структуру ППМК на основі пектину, поліетиленіміну та солей металів $CuSO_4$, $NiSO_4$ або $CoSO_4$, що мають різні магнітні властивості, необхідно було дослідити також їх мікрогетерогенний стан структури.

Оцінку ефективного розміру (порядку величини) мікрообластей гетерогенності, наявних в об'ємі ППМК типу ПЕК– Me^{2+} , визначали методом авторів робіт [7, 8] шляхом визначення такого структурного параметра, як діапазон гетерогенності (range of inhomogeneity) l_p , який безпосередньо пов'язаний з усередненим діаметром мікрообластей гетерогенності ($\langle l_1 \rangle, \langle l_2 \rangle$) в двофазній системі:

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle,$$

де φ_1, φ_2 — об'ємна частка мікрообластей ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$). Внаслідок виконаного розрахунку параметра l_p встановлено, що полімерні системи ПЕК– Me^{2+} , піддані дії постійного магнітного поля, характеризуються мікрогетерогенною структурою, тоді як аналогічні вихідні системи є структурно гомогенними (табл. 1).

ТАБЛИЦЯ 1. Деякі структурні параметри вихідних та сформованих у ЗПМП досліджуваних полімерних систем.

Зразок	l_p , нм	l_p , нм (ЗПМП)	T_g , °C	T_g , °C (ЗПМП)
ПЕК	—	31	61	59
ПЕК– Cu^{2+}	—	63	77	69
ПЕК– Ni^{2+}	—	65	66	63
ПЕК– Co^{2+}	—	84	61	67

Вплив постійного магнітного поля на термомеханічні властивості композитів вивчали методом термомеханічного аналізу (ТМА). На рисунку 3 представлено термомеханічні криві вихідних композитів ПЕК і ПЕК- Me^{2+} (криві 1-4) та сформованих у ЗПМП (криві 1'-4') у вигляді залежності відносної деформації ε від температури при постійному навантаженні на зразок. Відносну деформацію ε (%) розраховували зі співвідношення:

$$\varepsilon = (\Delta l/l) \cdot 100\%,$$

де Δl — деформація зразка; l — початкова товщина зразка.

З аналізу термомеханічних кривих встановлено, що для вихідно-

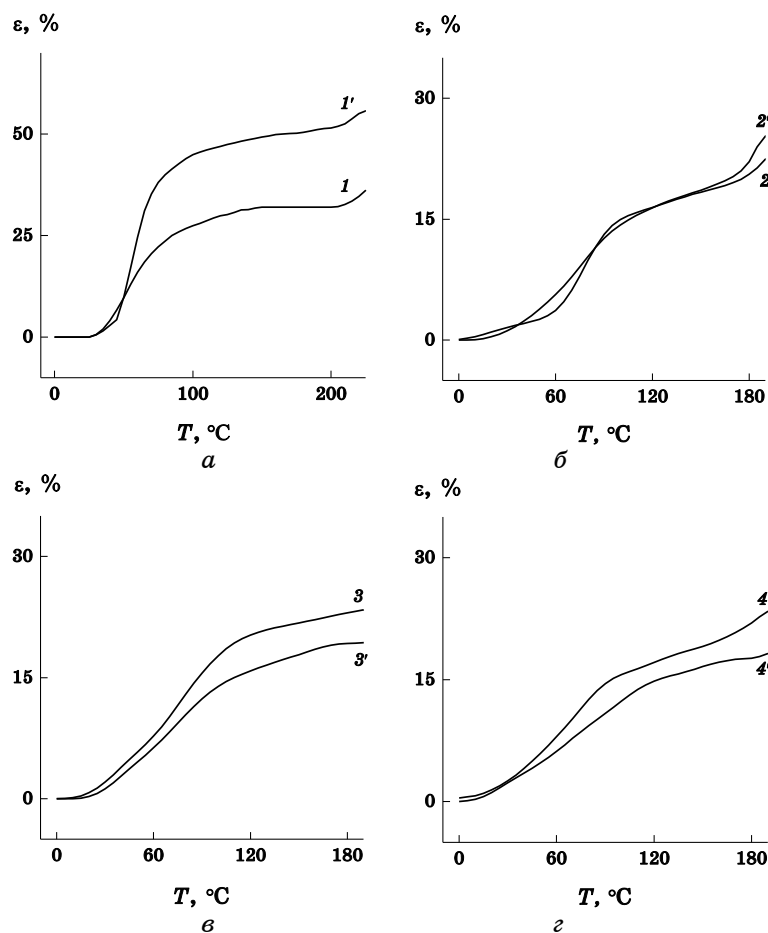


Рис. 3. Термомеханічні криві ПЕК (1), ПЕК- Cu^{2+} (2), ПЕК- Ni^{2+} (3), ПЕК- Co^{2+} (4) та їх аналогів 1'-4', підданих дії постійного магнітного поля.

ТАБЛИЦЯ 2. Електрична провідність вихідних та сформованих у ЗПМП досліджуваних полімерних систем.

Зразок	σ , См/м	σ , См/м (ЗПМП)
ПЕК	$6,6 \cdot 10^{-8}$	$6,6 \cdot 10^{-8}$
ПЕК–Cu ²⁺	$8,3 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
ПЕК–Ni ²⁺	$9 \cdot 10^{-9}$	$7,7 \cdot 10^{-8}$
ПЕК–Co ²⁺	$8,3 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$

го ПЕК, сформованого під дією ЗПМП, має місце збільшення відносної деформації з 27% до 45% (на 18%) при температурі 373 К (температура, при якій спостерігаються найбільш виражені зміни впливу магнітного поля). Примітно, що введення катіонів Cu²⁺, Ni²⁺ або Co²⁺ в об'єм вихідного ПЕК і утворення ППК типу ПЕК–Cu²⁺, ПЕК–Ni²⁺ та ПЕК–Co²⁺ супроводжується зменшенням відносної деформації до 15–18%, а під дією постійного магнітного поля має місце зменшення відносної деформації приблизно на 5% для систем ПЕК–Ni²⁺ та ПЕК–Co²⁺, тоді як для ПЕК–Cu²⁺ вплив магнітного поля відсутній. Разом з тим з аналізу термомеханічних кривих встановлено, що під дією магнітного поля має місце зниження температури структурного склування для ПЕК, ПЕК–Cu²⁺ та ПЕК–Ni²⁺, тоді як у випадку ПЕК–Co²⁺ відбувається її підвищення (табл. 1).

При дослідженні впливу ЗПМП на електропровідність ПЕК та ПЕК–Me²⁺ встановлено, що всі полімерні системи є діелектриками. При цьому вплив магнітного поля на вихідний ПЕК відсутній, тоді як для полімерних систем ПЕК–Me²⁺ відбувається підвищення електропровідності на 1–1,5 порядки (табл. 2).

4. ВИСНОВКИ

Внаслідок виконаних досліджень впливу постійного магнітного поля на структуру, термомеханічні та електричні властивості потрійних поліелектроліт–металічних комплексів на основі пектину, поліетиленіміну та йонів перехідних металів Cu²⁺, Ni²⁺ або Co²⁺ встановлено, що в міжмолекулярному просторі всіх полімер–металічних систем існують металополімерні комплекси, при цьому під дією постійного магнітного поля відбувається збільшення Бреґгової віддалі між шарами макромолекул, координованих йонами Cu²⁺ та Ni²⁺ з 0,77 нм до 0,78 нм та її зменшення у випадку катіонів Co²⁺ з 0,87 до 0,84 нм.

Показано, що для вихідного поліелектролітного комплексу та полімер–металічних систем з Cu²⁺ та Ni²⁺, підданих дії постійного магнітного поля, має місце зниження температури структурного склування, тоді як у випадку з Co²⁺ відбувається її підвищення. Всі

полімер–металічні системи, піддані дії постійного магнітного поля характеризуються підвищенням електропровідності на 1–1,5 порядки.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Г. В. Кирик, В. Н. Радзиевский, А. Д. Стадник, *Новые композиционные материалы* (Сумы: Университетская книга: 2011).
2. А. В. Букетов, П. Д. Стухляк, Є. М. Кальба, *Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів* (Тернопіль: Збруч: 2005).
3. А. Д. Стадник, Г. В. Кирик, *Полимерные композиты и нанокompозиты в магнитных полях* (Сумы: Слобожанщина: 2005).
4. O. Kratky, I. Pilz, and P. J. Schmitz, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, No. 1: 24 (1966).
5. А. Гинье, *Рентгенография кристаллов. Теория и практика* (Москва: Физматгиз: 1961).
6. В. И. Штомпель, Ю. Ю. Керча, *Структура линейных полиуретанов* (Киев: Наукова думка: 2008).
7. W. Ruland, *J. Appl. Cryst.*, **4**, No. 1: 70 (1971).
8. R. Perret, W. Ruland, *Kolloid Z.-Z. Polymere*, **247**: 835 (1971).