

В. І. Штомпель, С. В. Рябов, Т. А. Поліщук,
член-кореспондент НАН України **Ю. Ю. Керча**

Про роль хімічної будови аніонного поліелектроліту в формуванні структури поліелектролітних комплексів на основі гідрохлориду полі-4-вінілпіридину

За допомогою методів широко- і малокутової рентгенографії досліджено структуру двох типів поліелектролітних комплексів на основі Na-солі карбоксиметилцелюлози або Na-солі поліметакрилової кислоти та гідрохлориду ПВП. Показано, що в об'ємі поліелектролітних комплексів на основі Na-солі карбоксиметилцелюлози існує шарувата квазікристалічна структура, тоді як для полімерних систем на основі Na-солі поліметакрилової кислоти характерна переважно аморфна структура, що аналогічна зі структурою вихідного аніонного поліелектроліту.

Широке застосування поліелектролітних комплексів (ПЕК) у різних промислових галузях (екологія, фармакологія, хімічна промисловість, сільське господарство та ін.) викликало інтенсивне дослідження цих полімерних систем в останні три десятиріччя [1–3]. Домінуюча кількість наукових публікацій присвячена переважно дослідженню фізико-хімічних властивостей ПЕК, які створені на основі різноманітних пар протилежно заряджених слабкого або сильного (чи слабкого і сильного) поліелектролітів (ПЕ), гомополімерного або кополімерного типу, з подібною або різною хімічною будовою [4–6]. Однак відомості про структуру цих полімерних систем у науковій літературі на даний час практично відсутні [1].

У зв'язку з цим, ставилось за мету провести порівняльні дослідження особливостей структури ПЕК, отриманих на основі сильного катіонного ПЕ та одного з двох сильних аніонних ПЕ різної хімічної будови.

Для формування ПЕК використовували:

сильний катіонний ПЕ — гідрохлорид полі-4-вінілпіридину (П4ВП-Cl), який отримували шляхом протонування піридинових циклів полі-4-вінілпіридину (продукт фірми “Sigma-Aldrich”, ММ 60000) за допомогою соляної кислоти, взятої в мольному співвідношенні 1 : 1; сильний аніонний ПЕ: Na-сіль карбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ), продукт фірми “Merck”, ступінь заміщення 85%; Na-сіль поліметакрилової кислоти (Na-ПМК), що отримана шляхом нейтралізації груп –COOH поліметакрилової кислоти (продукт фірми “Fluka”, ММ 40000–70000) за допомогою гідроксиду натрію, взятого в мольному співвідношенні 1 : 1.

Формування ПЕК здійснювали шляхом змішування 5%-х водних розчинів П4ВП-Cl і Na-КМЦ або П4ВП-Cl і Na-ПМК, взятих у заданому мольному співвідношенні (в розрахунку на сухий залишок), при 95–97 °С, тобто при температурі розчинення у воді Na-КМЦ. Незалежно від мольного співвідношення аніонного і катіонного ПЕ, при змішуванні їх водних розчинів практично миттєво відбувалось утворення згустків як результат проходження процесів молекулярного “упізнання” і самозбирання протилежно заряджених макромолекул. Після витримання цих згустків впродовж двох годин при 60 °С із них утворювався осад, який являє собою ПЕК [7]. Осад відмивали водою до значення величини рН 6,5–7,0 з подальшим його висушуванням до постійної маси при температурі (22 ± 2) °С. Висушені

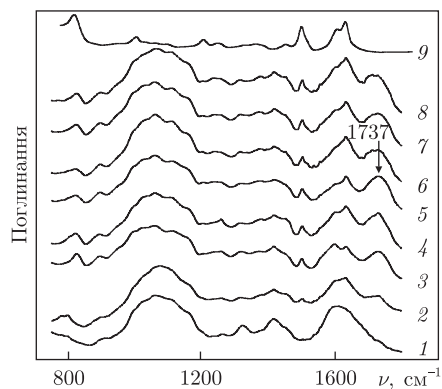


Рис. 1. ІЧ-спектри зразків Na-КМЦ (1) і П4ВП-СІ (9) та отриманих на їх основі ПЕК, у складі яких мольна частка катіонного ПЕ становила: 0,05 (2), 0,12 (3), 0,25 (4), 0,5 (5), 0,8 (6), 0,89 (7), 0,92 (8)

зразки ПЕК досліджували у вигляді порошку, який отримували за допомогою лабораторного кульового млина КМ-1. Мольне співвідношення Na-КМЦ і П4ВП-СІ у ПЕК становило: 17 : 1, 12 : 1, 7 : 1, 3 : 1, 1 : 1, 1 : 4, 1 : 8,5 й 1 : 12, а Na-ПМК і П4ВП-СІ — 3 : 1, 1 : 1 й 1 : 3 відповідно.

Ідентифікацію ПЕК типу Na-КМЦ і П4ВП-СІ виконували методом ІЧ спектроскопії за допомогою ІЧ спектрометра Фур'є Tensor 37 фірми "Bruker".

Структуру вихідних ПЕ та ПЕК досліджували методами широко- і малокутового розсіювання рентгенівських променів. Ширококутові рентгенівські дослідження виконували за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана на "проходження" первинного пучка випромінювання через досліджуваний зразок. Малокутові рентгенівські дослідження проводили з використанням малокутової камери КРМ-1, колімацію первинного пучка випромінювання якої виконали методом Краткі. Геометричні параметри камери задовольняли умови "нескінченної висоти колімаційної щілини" [8]. Експериментальні профілі інтенсивності нормували на величину розсіювального об'єму та фактор послаблення первинного пучка досліджуваного зразка полімера.

Усі рентгенографічні дослідження виконували в CuK_α -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром при $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$.

При проведенні аналізу ІЧ-спектрів Фур'є Na-КМЦ і П4ВП-СІ та отриманих на їх основі ПЕК (рис. 1) встановлено, що на спектрі зразка ПЕК, у складі якого мольна частка П4ВП-СІ становить лише 0,05, з'явилась смуга при $\nu = 1737 \text{ cm}^{-1}$ (крива 2). Ця смуга проявляється в ІЧ-спектрах усіх ПЕК на основі Na-КМЦ, незалежно від типу катіонного ПЕ (гідрохлориди поліетиленіміну, хітозану та ін.) [9, 10], і є наслідком іонного обміну між аніонним і катіонним ПЕ при формуванні ПЕК із виділенням низькомолекулярної солі [10]. При поступовому зростанні в ПЕК мольної частки катіонного ПЕ інтенсивність смуги при $(\nu = 1737 \text{ cm}^{-1})$ змінюється екстремально, проходячи через максимум при еквімольному співвідношенні протилежно заряджених ПЕ, тобто для стехіометричного ПЕК.

У зв'язку з цим, важливо дослідити структуру цього типу ПЕК залежно від вмісту в їх складі аніонного і катіонного ПЕ. З наведених на рис. 2 ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідних Na-КМЦ і П4ВП-СІ та отриманих на їх основі ПЕК видно, що структура цих полімерних систем істотно відрізняється від структури вихідних ПЕ. Так, у вихідному стані аніонний ПЕ характеризується близьким порядком при трансляції у просторі як глюкозидних циклів основних макроланцюгів, так і їх бокових відгалужень, тобто

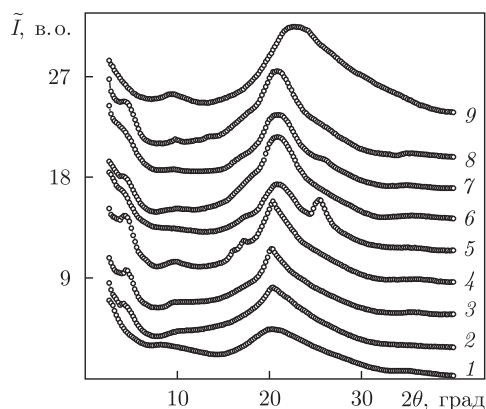


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми Na-КМЦ (1) і П4ВП-СІ (9) та ПЕК на їх основі, у складі яких мольна частка катіонного ПЕ становила: 0,05 (2), 0,08 (3), 0,25 (4), 0,50 (5), 0,80 (6), 0,89 (7) і 0,92 (8)

має аморфну структуру, на що вказує прояв на дифрактограмі Na-КМЦ (крива 1) двох асиметричних дифракційних максимумів зі значною кутовою півшириною (аморфних гало), кутове положення ($2\theta_m$) яких становить $20,0^\circ$ й $8,7^\circ$ відповідно. Виходячи із кількості атомів (електронів) у глюкозидному циклі і метилкарбоксилатному боковому відгалуженні, встановлено, що більш інтенсивне аморфне гало ($2\theta_m \approx 20,0^\circ$) характеризує близьку упорядкованість фрагментів основних макроланцюгів, а менш інтенсивне ($2\theta_m \approx 8,7^\circ$) — близький порядок при розміщенні у просторі фрагментів метилкарбоксилатних ($-\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$) бокових відгалужень. У свою чергу, катіонний ПЕ також має близьке упорядкування при трансляції у просторі як основних макромолекулярних ланцюгів, так і протонованих піридинових циклів. На це вказує прояв двох дифракційних максимумів дифузного типу різної інтенсивності і кутової півширини на дифрактограмі П4ВП-СІ. Проведений аналіз кількості атомів (електронів) в основному макроланцюзі та боковому відгалуженні цього ПЕ дозволив встановити, що малоінтенсивний максимум при $2\theta_m \approx 9,4^\circ$ характеризує близьке упорядкування основних макроланцюгів, а основний за інтенсивністю максимум при $2\theta_m \approx 22,7^\circ$ — їх бокових відгалужень (протонованих піридинових циклів).

При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків ПЕК (рис. 2) встановлено, що, незалежно від мольного співвідношення аніонного і катіонного ПЕ в складі цих полімерних систем, має місце прояв малокутового (при $2\theta_m \approx 4,4^\circ$) дифракційного максимуму дискретного типу значної інтенсивності, що вказує на існування в об'ємі ПЕК шаруватих наноструктур, утворених електростатично зв'язаними протилежно зарядженими макромолекулами ПЕ. Виходячи із кутового положення ($2\theta_m$) цього дифракційного максимуму на дифрактограмах ПЕК, відстань (d) між базальними площинами (між шарами протилежно заряджених макромолекул) з індексами Міллера (001), згідно з рівнянням Брегга:

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

де λ — довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання, що становить 2,0 нм. Оцінку ефективного розміру кристалітів у напрямі, перпендикулярному площині реєстрації, утворених базальними шарами (площинами) макромолекул, проводили методом Шерера [7]:

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

де $K = 0,9$ (при невідомій формі кристалітів); β — кутова півширина (ширина на половині висоти) дифракційного максимуму при $2\theta_m \approx 4,4^\circ$. Розрахунки показали, що $L \approx 4,0$ нм, тобто кристаліти утворені трьома шарами протилежно заряджених макромолекул.

Крім цього, з аналізу рентгенівських дифрактограм зразків ПЕК виявили, що навіть при незначній мольній частці (0,05) катіонного ПЕ у ПЕК, структура цих полімерних систем є квазікристалічною, яка істотно відрізняється від аморфної структури вихідних Na-КМЦ і П4ВП-С1. На це вказує прояв (на фоні уявного аморфного гало при $2\theta_m \sim 20\text{--}21^\circ$) дискретного дифракційного максимуму при $2\theta_m = 20,4^\circ$ зі зростанням мольної частки катіонного ПЕ від 0,05 до 0,25 у складі ПЕК, а у випадку більш високої концентрації цього ПЕ — має місце прояв також дифракційних максимумів при $2\theta_m \sim 17^\circ$ і $2\theta_m \sim 25,5^\circ$. Як показала оцінка [7], ефективний розмір кристалітів L (визначення проводили по кутовій півширині максимуму при $2\theta_m = 25,5^\circ$ на дифрактограмі зразка стехіометричного ПЕК, в об'ємі якого реалізується еквііонний баланс (крива 5)) становить близько 4,6 нм. Це вказує на те, що формування квазікристалічної структури в об'ємі всіх зразків ПЕК є наслідком утворення шаруватої наноструктури в результаті кооперативних електростатичних взаємодій між протилежно зарядженими макромолекулами ПЕ.

Аналізуючи профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів вихідних Na-КМЦ, П4ВП-С1 та ПЕК, отриманих на їх основі, представлених як у вигляді графіків залежності \tilde{I} від 2θ , так і залежності $s^3\tilde{I}(s)$ від s^3 (графіків Руланда [11]), де $s = \lambda^{-1}(2 \sin \theta)$ — величина хвильового вектора в просторі зворотної ґратки, 2θ — кут розсіювання рентгенівських променів, \tilde{I} — інтенсивність розсіювання при щільній колімації первинного пучка випромінювання, було встановлено, що лише в об'ємі зразка стехіометричного ПЕК, при формуванні якого використовували еквімольне співвідношення аніонного і катіонного ПЕ, контраст електронної густини $\Delta\rho \neq 0$, тобто має місце гетерогенність структури. При проведенні оцінки ефективного розміру мікрообластей гетерогенності, згідно з методом [11], шляхом визначення такого структурного параметра, як діапазон гетерогенності (l_p), що безпосередньо пов'язаний із середнім розміром мікрообластей ($\langle l_1 \rangle$, $\langle l_2 \rangle$) в об'ємі двофазової системи:

$$l_p^{-1} = \langle l_1 \rangle^{-1} + \langle l_2 \rangle^{-1},$$

встановлено, що величина $l_p \approx 40$ нм, тобто є значно більшою, ніж розмір шаруватих квазікристалічних наноструктур. Це зумовлено тим, що параметр l_p характеризує як середній розмір квазікристалічних наноструктур, так і аморфних мікрообластей в об'ємі стехіометричного ПЕК.

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм ПЕК на основі Na-ПМК і П4ВП-С1 (рис. 3) показав, що на відміну від вищеописаних ПЕК, в яких сильним аніонним ПЕ була Na-сіль карбоксиметилцелюлози, в цих полімерних системах шарувата структура відсутня, при цьому вони мають переважно аморфну структуру. Так, прояв двох дифракційних максимумів дифузного типу (аморфних гало) різної інтенсивності при $2\theta_m \approx 15,3^\circ$ і $2\theta_m \approx 31,2^\circ$ на дифрактограмі Na-солі поліметакрилової кислоти (див. криву 1) вказує на розгалужену будову цього сильного аніонного ПЕ. З аналізу кількості атомів (електронів) в основному макроланцюзі та в бокових відгалуженнях ($-\text{CH}_3$ й $-\text{COO}^-\text{Na}^+$) зроблено висновок, що основний за інтенсивністю дифракційний максимум (при $2\theta_m \approx 15,3^\circ$) характеризує близьке упорядкування при трансляції у просторі бокових відгалужень, а вторинний максимум ($2\theta_m \approx$

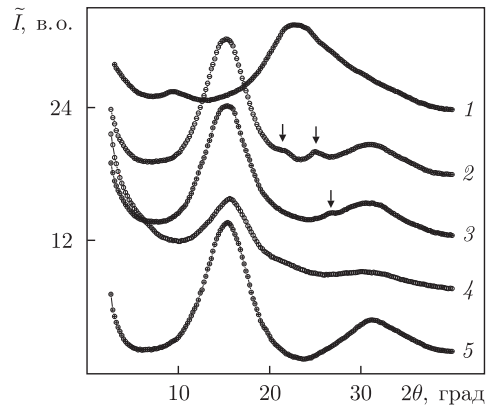


Рис. 3. Ширококутові рентгенівські дифрактограми Na-ПМК (1) і П4ВП-С1 (5) та ПЕК на їх основі, у складі яких мольна частка катіонного ПЕ становила: 0,25 (2), 0,50 (3) і 0,75 (4)

$\approx 31,2^\circ$) — близький порядок при розміщенні в просторі фрагментів основних макроланцюгів Na-ПМК.

Встановлено, що при домінуючій кількості (0,75 моль) сильного катіонного ПЕ в ПЕК ширококутова рентгенівська дифрактограма цієї полімерної системи має вигляд, аналогічний з вказаною дифрактограмою вихідного сильного аніонного ПЕ — Na-ПМК, при цьому прояв катіонного ПЕ (П4ВП-С1) практично повністю відсутній (див. криві 4, 5 на рис. 3). На цей поліелектроліт вказує прояв двох дифракційних максимумів незначної інтенсивності (вказані стрілкою) при $2\theta_m \approx 21,4^\circ$ і $2\theta_m \approx 25,1^\circ$, кутова півширина яких характеризує їх як дискретні, що свідчить про наявність в об'ємі цього зразка ПЕК мікрообластей із дальнім упорядкуванням фрагментів макроланцюгів протилежно заряджених ПЕ, тобто кристалітів. Як показала оцінка [7], рівень кристалічності цього зразка ПЕК становить близько 7–9%, а ефективний розмір кристалітів $L \approx 4$ нм (для оцінки L використовували кутову півширину дифракційного максимуму при $2\theta_m \approx 25,1^\circ$).

Зразок стехіометричного ПЕК, для отримання якого використовували еквімольне співвідношення Na-ПМК і П4ВП-С1, також має рентгенівську дифрактограму, аналогічну з вихідним сильним аніонним ПЕ (див. криві 3, 5 на рис. 3), при цьому на дифрактограмі є прояв також малоінтенсивного дифракційного максимуму дискретного типу (вказаний стрілкою) при $2\theta_m \approx 26,7^\circ$, який характеризує існування досить незначної кількості елементів дальнього порядку в об'ємі цього зразка ПЕК.

Звертає на себе увагу рентгенівська дифрактограма зразка ПЕК, що містить у своєму складі лише 0,25 моль катіонного ПЕ (0,75 моль аніонного ПЕ), на якій існує менш чіткий прояв аморфної структури Na-ПМК, порівняно з описаними вище рентгенівськими дифрактограмами двох зразків ПЕК, у складі яких вміст цього ПЕ був меншим (0,50 і 0,25 моль). На це вказує менша інтенсивність дифракційних максимумів дифузного типу (аморфних гало) при $2\theta_m \approx 15,3^\circ$ і $2\theta_m \approx 31,2^\circ$, що характеризують аморфну структуру цього аніонного ПЕ, а також прояв лінійного зменшення інтенсивності в області кутів розсіювання (2θ) від $19,7$ до $25,6^\circ$, в якій є прояв дискретних дифракційних максимумів на дифрактограмі зразка ПЕК, у складі якого вміст катіонного ПЕ становить 0,75 моль (див. криві 4, 2 на рис. 3). Саме це дозволяє характеризувати вказане лінійне зменшення інтенсивності як накладення двох близьких за кутовим положенням дифракційних максимумів дискретного типу, тобто говорити про наявність у зразку ПЕК, у складі якого міститься 0,25 моль катіонного ПЕ,

мікрообластей, що мають дальній порядок при розміщенні в просторі фрагментів макроланцюгів Na-ПМК і П4ВП-С1.

За даними малокутової рентгенографії, всі зразки ПЕК цього типу мають мікрогетерогенну структуру. Проведена за методом роботи [11] оцінка ефективного розміру мікрообластей гетерогенності (l_p) показала, що величина $l_p \approx 30\text{--}35$ нм, при цьому характер розміщення цих мікрообластей в об'ємі зразків ПЕК є стохастичним.

Таким чином, проведені структурні дослідження двох типів ПЕК на основі П4ВП-С1 та одного з сильних аніонних ПЕ — Na-КМЦ або Na-ПМК виявили існування значної залежності структури від хімічної будови аніонного ПЕ. Показано, що в об'ємі ПЕК на основі Na-КМЦ формується шарувата квазікристалічна наноструктура, шари якої утворені протилежно зарядженими макроланцюгами, при цьому контурна довжина бокових відгалужень, що містять катіоний і аніонний заряди, є однаковою з відстанню d_{001} між базальними площинами (шарами). Для цього типу ПЕК мікрогетерогенна структура формується лише при еквімолярному співвідношенні аніонного і катіонного ПЕ з ефективним розміром мікрообластей гетерогенності близько 40 нм.

При використанні Na-ПМК для створення ПЕК в об'ємі цих полімерних систем формується переважно аморфна структура, яка є аналогічною зі структурою вихідного аніонного ПЕ, на фоні якої є прояв елементів дальнього порядку (кристалітів), при цьому максимальний рівень кристалічності не перевищує 9%. Зазначимо, що всі зразки цього типу ПЕК виявляють мікрогетерогенну структуру із ефективним розміром мікрообластей гетерогенності 30–35 нм.

1. Кабанов В. А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи химии. – 2005. – **74**, № 1. – С. 5–23.
2. Краюхина М. А., Самойлова Н. А., Ямсков И. А. Полиэлектролитные комплексы хитозана: формирование, свойства и применение // Успехи химии. – 2008. – **77**, № 9. – С. 854–869.
3. Зезин А. Б., Рогачева В. Б. Полиэлектролитные комплексы // Успехи химии и физики полимеров / Под ред. А. А. Берлина, В. А. Кабанова, З. А. Роговина. – Москва: Химия, 1973. – С. 3–30.
4. Лысенко Е. А., Челушкин П. С., Бронич Т. К. и др. Получение и свойства мицеллярных полиэлектролитных комплексов на основе амфифильных блок-сополимеров // Структура и динамика молекуляр. систем. – 2003. – Вып. 10, ч. 2. – С. 110–115.
5. Winkler R. G. Universal properties of complexes formed by two oppositely charged flexible polyelectrolytes // New J. Phys. – 2004. – **6**, No 11. – P. 2–9.
6. Кобилінський С. М., Штомпель В. І., Рябов С. В., Керча Ю. Ю. Структура і сорбційні властивості полімерних систем на основі пектину та поліетиленіміну // Укр. хим. журн. – 2010. – **76**, № 11./12. – С. 64–70.
7. Yi J. Z., Goh S. H. Miscibility of poly(methacrylic acid)/poly(4-vinylpyridine) blends and complexes investigated by high-resolution solid-state ^{13}C NMR // Polymer. – 2001. – **42**, No 24. – P. 9313–9316.
8. Kratky O., Pilz I., Schmitz P. Absolute intensity measurement of small-angle x-ray scattering by means of a standard sample // J. Coll. Int. Sci. – 1966. – **21**, No 1. – P. 24–34.
9. 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.
10. Штомпель В. І., Саса Б. С., Рябов С. В. та ін. Поліелектролітні комплекси на основі Na-карбоксиметилцелюлози і поліетиленімінхлориду: ідентифікація та структура // Полімер. журн. – 2010. – **32**, № 3. – С. 204–209.
11. Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren // Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971. – **B. 247**, No 1./2. – S. 835–843.

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

**О роли химического строения анионного полиэлектролита
в формировании структуры полиэлектролитных комплексов
на основе гидрохлорида поли-4-винилпиридина**

С помощью методов широко- и малоугловой рентгенографии исследована структура двух типов полиэлектролитных комплексов на основе Na-соли карбоксиметилцеллюлозы или Na-соли полиметакриловой кислоты и гидрохлорида ПВП. Показано, что в объеме полиэлектролитных комплексов на основе Na-соли карбоксиметилцеллюлозы существует слоистая квазикристаллическая структура, тогда как для полимерных систем на основе Na-соли полиметакриловой кислоты характерна преимущественно аморфная структура, аналогичная со структурой исходного анионного полиэлектролита.

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

**The role of the chemical structure of an anionic polyelectrolyte on the
formation of a structure of polyelectrolyte complexes based on
poly-(4-vinylpyridine) hydrochloride**

By using the methods of wide- and small-angle x-ray scattering, the structures of two types of polyelectrolyte complexes based on Na-salt carboxymethylcellulose or Na-salt of polymethacrylic acid and hydrochloride are investigated. It is shown that, in a volume of polyelectrolyte complexes based on Na-salt carboxymethylcellulose, a layered quasicrystalline structure is formed, whereas the polymer systems based on Na-salt of polymethacrylic acid have predominantly an amorphous structure similar to that of the initial anionic polyelectrolyte.