

УДК 541(49+64):539.2

10.15407/polymerj.41.01.034

Особливості структури та термомеханічні властивості поліелектролітних комплексів і сформованих із них металовмісних наноккомпозитів на основі функціоналізованих крохмалів і поліетиленіміну

В.І. Штомпель, В.Л. Демченко, С.І. Синельников, О.А. Радченко, С.В. Рябов

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

Методами ІЧ-спектроскопії, дифракції рентгенівських променів і термомеханічного аналізу досліджено структурну організацію і термомеханічні властивості двох типів стехіометричних поліелектролітних комплексів (ПЕК): на основі протилежно заряджених зразків крохмалю воскової кукурудзи, функціоналізованих карбоксильними і аміногрупами, та СООН-вмісного крохмалю та поліетиленіміну. Показано, що структура ПЕК на основі функціоналізованих зразків крохмалю аморфно-кристалічна, а на основі карбоксильованого крохмалю і ПЕІ – аморфна. Встановлено, що металовмісні наноккомпозити на основі ПЕК (карбоксильований крохмаль – поліетиленімін) містять наночастинки Ag^0 та Cu_2O , отримані хімічним і термохімічним методами відновлення катіонів Ag^+ і Cu^{2+} .

Ключові слова: кукурудзяний крохмаль, поліетиленімін, поліелектролітний комплекс, металовмісний наноккомпозит, наночастинки.

В останні три десятиріччя інтенсивно досліджуються поліелектролітні комплекси (ПЕК), сформовані в результаті іонного обміну між аніонним і катіонним поліелектролітами слабкої, сильної чи змішаної іонної сили [1, 2]. Це зумовлено тим, що ПЕК формуються також у біологічних об'єктах, прикладом чого є біспіралі ДНК [1]. Крім цього, ПЕК широко застосовуються на практиці: в сільському господарстві для закріплення ґрунтів від вітрової та водної ерозії [2], для очищення води в целюлозно-паперовій промисловості [1, 4], в хімічній промисловості як первапораційні мембрани [5] та ін.

Незважаючи на численні публікації, присвячені переважно вивченню особливостей формування ПЕК та їхніх фізико-хімічних властивостей, структурна організація цих полімерних систем залишається практично не дослідженою [1].

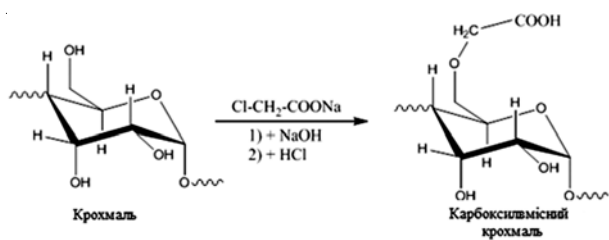
У зв'язку з цим ставилося за мету дослідити особливості структурної організації та термомеханічні властивості стехіометричних ПЕК на основі функціоналізованих зразків крохмалю воскової кукурудзи і поліетиленіміну, а також металовмісних наноккомпозитів із наночастинками Ag^0 і Cu_2O , утворених хімічним і термохімічним методами відновлення катіонів Ag^+ і Cu^{2+} .

Експериментальна частина.

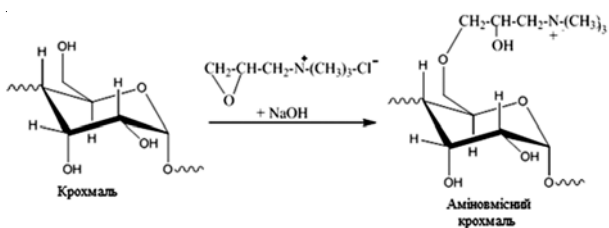
Для досліджень використовували крохмаль воскової

кукурудзи типу Waxu виробництва фірми Interstarch (Україна), поліетиленімін виробництва фірми Aldrich із $M_n=10000$, $M_w=25000$, натрієву сіль монохлороцтової кислоти (Merck), гліцидилтриметиламонійхлорид (Aldrich). Солі металів $AgNO_3$ і $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ використовували марки "чда".

Синтез карбоксиметилкрохмалю (КМК) проводили за реакцією алкілування натрієвою сіллю монохлороцтової кислоти ($NaMXOK$) у водно-спиртовій суміші в такий спосіб: 1 моль крохмалю суспендували в ізопропіловому спирті та перемішували протягом 10 хв, після чого до отриманої суспензії протягом 2 хв краплями додавали 50 %-вий водний розчин $NaOH$ (7 молів) з подальшим перемішуванням протягом 20 хв. На наступному етапі в реакційну суміш додавали 7 молів $NaMXOK$ із подальшим перемішуванням протягом 20 хв за кімнатної температури та 2 год за $T=78^\circ C$. Після чого до реакційної суміші додавали 36 %-вий водний розчин соляної кислоти (7 молів). Отриманий продукт відфільтровували і 5 разів промивали 100 мл суміші вода-етанол, взятих за об'ємного співвідношення 1:3. Очищений продукт висушували за $T=50^\circ C$ до сталої ваги. Ступінь заміщення, визначений за даними кислотно-основного титрування, дорівнював 0,8. Схема отримання карбоксильованого крохмалю така:



Синтез 2-гідроксипропіл-3-триметиламінокрохмалю (ГПТАК) проводили за реакцією алкілування гліцидилтриметиламонійхлоридом (ГТМАХ) за такою методикою: до суспензії 1 моля крохмалю в ізопропіловому спирті додавали краплями упродовж 2 хв 50%-вий водний розчин NaOH (1,2 моль) та перемішували ще 20 хв. На наступному етапі у реакційну суміш додавали 1,2 моля 90%-вого водного розчину гліцидилтриметиламонійхлориду (ГТМАХ) із подальшим його перемішуванням протягом 20 хв за кімнатної температури та 2 год за $T = 78^\circ\text{C}$. Отриманий продукт відфільтрували і 5 разів промивали 100 мл суміші вода-етанол, взятих за об'ємного співвідношення 1:3. Очищений продукт висушували за $T = 50^\circ\text{C}$ до сталої ваги. Зразок отримано у формі основи, ступінь заміщення, визначений за даними кислотно-основного титрування, дорівнював 1. Схема отримання аміновмісного крохмалю така:



Формування стехіометричного ПЕК на основі функціоналізованих зразків крохмалю карбоксильними і амініними групами проводили шляхом змішування 5%-вих водних розчинів КМК і ГПТАК, взятих за еквімольного співвідношення (масове співвідношення 1,0:0,8 відповідно). Змішування проводили протягом 30 хв за $T = 25^\circ\text{C}$. Згустки і осад не утворювалися. Плівки сформованого ПЕК відливали на поліетиленову пластину і сушили за $T = 25^\circ\text{C}$ до сталої ваги.

Зразок стехіометричного ПЕК на основі карбоксильованого кукурудзяного крохмалю і безводного поліетиленіміну розгалуженої будови (ПЕІ) формували шляхом змішування 5%-вих водних розчинів КМК і ПЕІ, взятих за еквімольного співвідношення, протягом 30 хв за $T = 22^\circ\text{C}$. Однорідний непрозорий розчин утвореного ПЕК виливали на поліетиленову пластину і сушили плівки за цієї температури до сталої ваги.

Формування металовмісних нанокompatитів виконували двома методами відновлення катіонів металів до металічного стану: хімічним [6] і термохімічним, уперше застосованим у наших дослідженнях [7]. Для

цього отримували потрібні поліелектроліт-металічні комплекси (ПМК) шляхом занурення плівок стехіометричного ПЕК (на основі КМК і ПЕІ) у водний розчин солі AgNO_3 або $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ за концентрації 0,1 моль/л. При цьому прозорі безбарвні плівки ПЕК набували темно-червоного, у випадку сорбції катіонів Ag^+ , або темно-синього, у випадку сорбції катіонів Cu^{2+} , кольору. При хімічному методі формування нанокompatитів проводили відновлення іонів Ag^+ чи Cu^{2+} в об'ємі відповідного ПМК за допомогою солі NaBH_4 (мольне співвідношення $[\text{BH}_4^-]:[\text{Ag}^+] = 1,0$ або $[\text{BH}_4^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 2,0$) у лужному середовищі ($\text{pH} = 10,8$) у суміші розчинників вода-ізопропанол, взятих за співвідношення об'ємних часток 4:1, протягом 3 год за $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ (до припинення виділення бульбашок газу). Концентрація NaBH_4 у водно-спиртовому розчині 0,1 моль/л. У результаті відновлення плівки ПМК, що містили адсорбовані катіони Ag^+ , змінювали колір із темно-червоного на сріблястий, а у випадку катіонів Cu^{2+} з темно-синього на темно-коричневий. При термохімічному методі формування металовмісних нанокompatитів проводили відновлення іонів Ag^+ або Cu^{2+} (в об'ємі ПМК) шляхом нагрівання плівок ПМК у діапазоні температур від 150 до 170 $^\circ\text{C}$ протягом 30 хв. Температуру фіксували за допомогою високоточного терморегулятора VRT-3.

Ідентифікацію функціоналізованих зразків крохмалю проводили методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням (FTIR-спектроскопії) за допомогою ІЧ-Фур'є спектрометра Tensor 37 фірми Bruker.

Дослідження структури функціоналізованих зразків крохмалю і стехіометричних ПЕК, сформованих на основі КМК і ГПТАК та КМК і ПЕІ, а також ідентифікацію металовмісних нанокompatитів проводили методом ширококутової дифракції рентгенівських променів за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптичну схему якого виконано за методом Дебая-Шеррера (на "проходження" первинного пучка рентгенівських променів крізь зразок). Дослідження проводили в CuK_α -випромінюванні (довжина хвилі $\lambda = 0,154 \text{ nm}$), монохроматизованого Ni-фільтром, за $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Термомеханічні дослідження зразків ПЕК проводили в інтервалі температур від 20 до 350 $^\circ\text{C}$ за допомогою установки УИП-70 (швидкість нагрівання досліджуваного зразка 2,5 град/хв). Дослідження проводили в режимі penetрації. Навантаження на зразки діаметром 10 мм – 0,5 МПа.

Результати досліджень та їх обговорення.

FTIR-спектроскопія.

При порівнянні FTIR-спектрів крохмалю нативного та функціоналізованого карбоксильними групами (рис. 1) виявили існування характерних смуг при 1250 та 1735 cm^{-1} , які належать до валентних коливань карбоксильної групи C–O та C=O відповідно. Смуги поглинання в діапазоні частот 1020–1170 cm^{-1} зумовлені валентними коливаннями C–O-груп глюкозидних циклів, їх положення не змінювалось після проведення

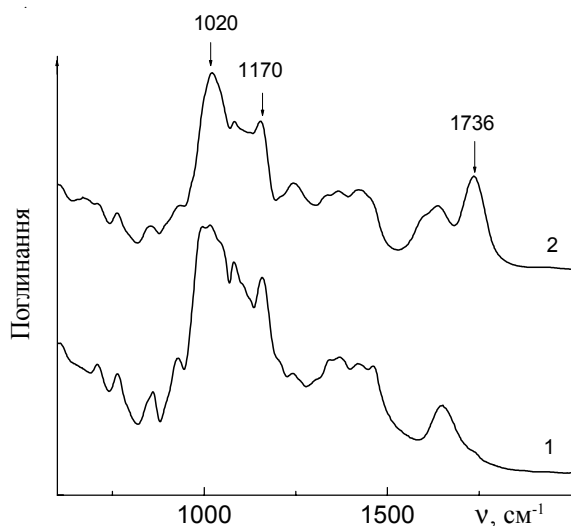


Рис. 1. FTIR-спектри нативного крохмалю (1), КМК (2)

модифікації крохмалю. В ІЧ-спектрі крохмалю, модифікованого гідроксипропілтриметиламініними групами (рис. 2), спостерігали смугу поглинання при 1455 cm^{-1} , зумовлену деформаційними коливаннями С–Н від CH_2 - та CH_3 -груп, що підтверджує проходження реакції ГТМАХ з гідроксильними групами крохмалю.

Ширококутова рентгенографія.

При порівнянні рентгенівських дифрактограм нативного крохмалю воскової кукурудзи та функціоналізованих зразків крохмалю карбоксильними і триметиламініними групами, а також ПЕК, сформованого на їх основі (рис. 3), виявлено, що всі вони мають аморфно-кристалічну чи псевдокристалічну структуру. Зокрема, на рентгенівській дифрактограмі нативного крохмалю (крива 1) має прояв, на фоні уявного аморфного гало із кутовим положенням ($2\theta_m$) близько $17,5^\circ$, кілька дифракційних максимумів дискретного типу, які є відображенням кристалічної структури цього природного полімеру.

На відміну від рентгенівської дифрактограми нативного крохмалю на дифрактограмі зразка крохмалю, функціоналізованого карбоксильними групами, мають прояв кілька дифракційних максимумів дискретного типу (на фоні уявного малоінтенсивного аморфного гало з вершиною за $2\theta_m \sim 20,0^\circ$), які ідентифікують існування висококристалічної структури цього полімеру. Відмінність кутового положення та співвідношення інтенсивностей дискретних дифракційних максимумів на дифрактограмах нативного крохмалю і карбоксильованого крохмалю вказує, що структура їх кристалітів різна.

Разом з тим, дифрактограма зразка крохмалю, функціоналізованого триметиламініними групами, містить лише один дифузний дифракційний максимум із вершиною за $2\theta_m \approx 17,5^\circ$. Однак форма вершини (відділена від аморфного гало пунктирною лінією) цього

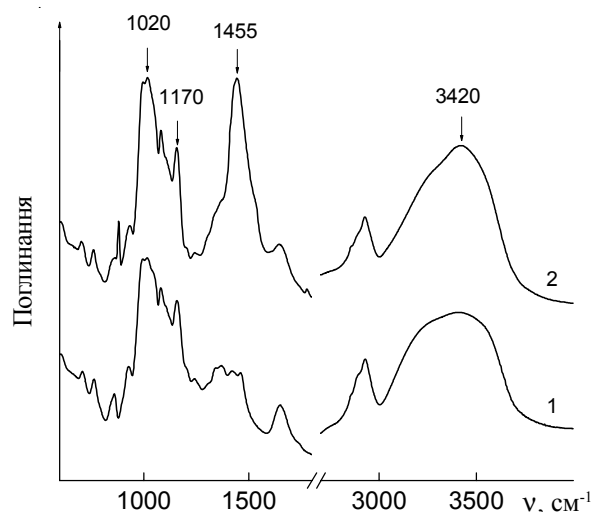


Рис. 2. FTIR-спектри нативного крохмалю (1), ГПТАК (2)

дифракційного максимуму має різку зміну інтенсивності, що вказує на існування в об'ємі зразка КМК також і нанорозмірних областей із псевдокристалічною структурою (рис. 3, крива 3).

Привертає увагу те, що стехіометричний ПЕК, сформований на основі зразків функціоналізованого кукурудзяного крохмалю карбоксильними і триметиламініними групами, тобто слабких аніонного і катіонного поліелектролітів відповідно, має прояв на рентгенівській дифрактограмі (на фоні уявного аморфного гало з вершиною $2\theta_m \approx 20,0^\circ$) двох інтенсивних дискретних дифракційних максимумів, форма яких подібна до форми вершини дифузного дифракційного максимуму на дифрактограмі аміновмісного крохмалю (рис. 3, криві 3, 4). Така форма дискретних дифракційних максимумів на дифрактограмі ПЕК може

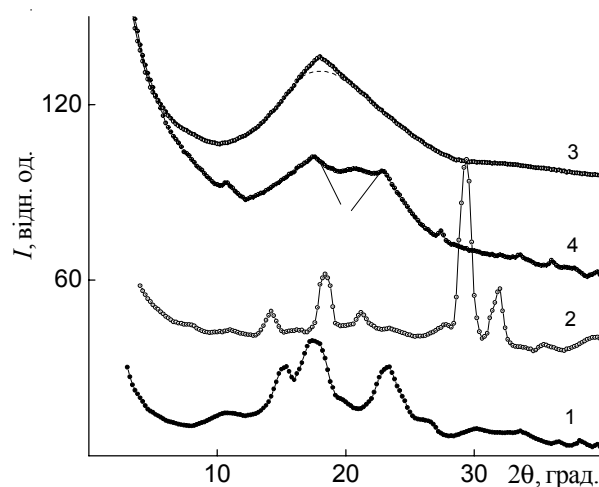


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми нативного крохмалю (1), крохмалю, функціоналізованого карбоксильними (2) і триетиламініними групами (3), ПЕК на основі КМК і ГПТАК (4)

Таблиця. Параметри кристалічної структури функціоналізованих зразків кукурудзяного крохмалю і ПЕК на їх основі та з поліетиленіміном

Зразки полімерів	$X_{кр}, \%$	$L, \text{нм}$
Нативний крохмаль воскової кукурудзи	67	5,0
КМК	74	7,5
ГПТАК	~3	–
ПЕК на основі КМК і ГПТАК	42	–

вказувати (на відміну від вершини дифракційного максимуму на дифрактограмі зразка ГПТАК), що вони мультиплетні і відображають кристалічну структуру цієї полімерної системи.

Оцінку відносного рівня кристалічності ($X_{кр}$) зразків нативного крохмалю, його функціоналізованих аналогів і сформованого на їх основі стехіометричного ПЕК провели за методом авторів роботи [8]:

$$X_{кр} = Q_{кр} / (Q_{кр} + Q_{ам}) \times 100,$$

де: $Q_{кр}$ – площа дифракційних максимумів, які характеризують кристалічну структуру, а $(Q_{кр} + Q_{ам})$ – площа рентгенівської дифрактограми в єдиному інтервалі кутів розсіювання (2θ) від $8,0$ до $40,0^\circ$, в якому має прояв основна дифракційна картина цих зразків, і виявили, що максимальну величину $X_{кр}$ має зразок КМК (таблиця).

Крім цього, визначили розмір (L) кристалітів у напрямку вектора s у просторі зворотної ґратки (величина $s = \lambda^{-1} 2 \sin \theta$) за методом Шеррера [9]:

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

де: K – стала, пов'язана з типом кристалічної структури (при ламелярній структурі кристалітів $K=1$, а при невідомій $K=0,89$), при цьому β – кутова напівширина (ширина на половині висоти) синглетних дискретних дифракційних максимумів. Розрахунки величини цього структурного параметра показали, що зразок КМК має значно більший розмір кристалітів порівняно зі зразком нативного крохмалю (таблиця), про що свідчить і візуально менша ширина дискретних дифракційних максимумів на дифрактограмі зразка КМК порівняно з відповідними максимумами на дифрактограмі нативного крохмалю (рис. 3, криві 1, 2).

При проведенні аналізу рентгенівської дифрактограми поліетиленіміну розгалуженої будови як слабкого катіонного поліелектроліту виявили, що він має аморфну структуру (рис. 4, крива 2). На це вказує прояв на дифрактограмі ПЕІ одного симетричного дифракційного максимуму дифузного типу (аморфного гало) з вершиною за $2\theta_m \approx 19,2^\circ$. Середня відстань (d) між фрагментами макроланцюгів в об'ємі ПЕІ, згідно з рівнянням Брегга:

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

становить $0,46$ нм. Примітно, що на рентгенівській дифрактограмі стехіометричного ПЕК (рис. 4, крива 3), сформованого на основі слабких катіонного і аніонного

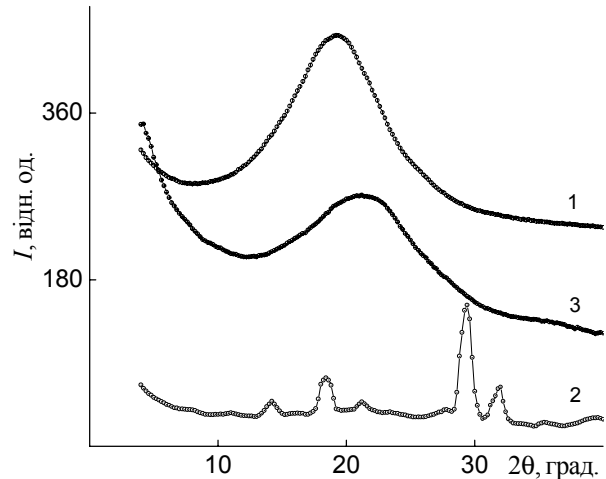


Рис. 4. Рентгенівські дифрактограми поліетиленіміну (1), карбоксильованого крохмалю (2) і стехіометричного ПЕК на основі КМК і ПЕІ (3)

поліелектролітів (КМК і ПЕІ), має прояв лише один дифузний дифракційний максимум (аморфне гало), з вершиною за $2\theta_m \approx 21,4^\circ$. Це вказує, що в об'ємі цього ПЕК значно менша відстань між фрагментами комплементарних макроланцюгів протилежно заряджених поліелектролітів ($d = 0,41$ нм), ніж у ПЕІ.

Термомеханічний аналіз.

При проведенні аналізу термомеханічної кривої стехіометричного ПЕК, сформованого на основі функціоналізованих зразків крохмалю (рис. 5), виявили, що ця полімерна система має два температурні переходи: розкловування (T_g), що має прояв в інтервалі температур від 45 до 101°C , та плавлення кристалічної фази за $T_m = 228^\circ\text{C}$ з переходом у стан в'язкої течії (T_f) за $T = 270^\circ\text{C}$ (крива 1).

На термомеханічній кривій зразка стехіометричного ПЕК, отриманого на основі карбоксильованого

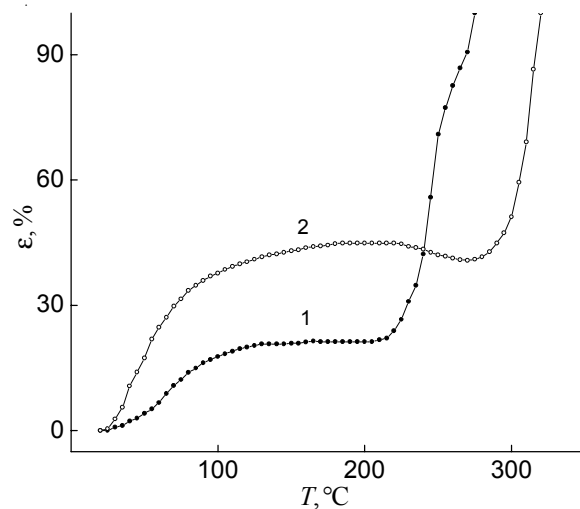


Рис. 5. Термомеханічні криві зразків стехіометричних ПЕК на основі КМК і ГПТАК (1) та ПЕІ і КМК (2)

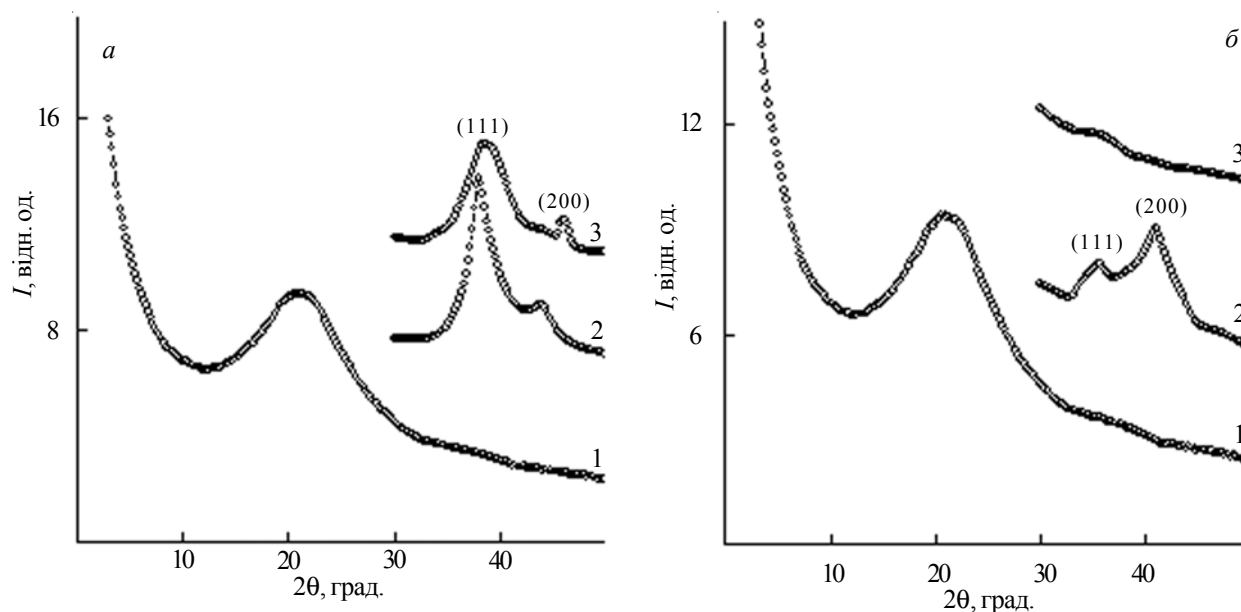


Рис. 6. Рентгенівські дифрактограми зразків ПЕК на основі ПЕІ і КМК (1), нанокompозитів із наночастинками Ag^0 (а) і Cu_2O (б), сформованих хімічним (2) і термохімічним (3) методами відновлення катіонів Ag^+ і Cu^{2+}

крохмалю і ПЕІ (рис. 5, крива 2), температурний перехід зі склоподібного у високоеластичний стан (T_g) в інтервалі температур від 28 до 82 °С має більшу амплітуду за шкалою деформацій (ϵ), ніж аналогічний перехід на описаній вище термомеханічній кривій (крива 1), що є наслідком аморфної структури цього зразка ПЕК. Однак в інтервалі температур від 225 до 288 °С з максимальним проявом за $T = 268$ °С має прояв малоінтенсивний (за шкалою деформацій ϵ) процес кристалізації з наступним плавленням (T_m) сформованих кристалітів за $T = 301$ °С (крива 2).

Цікаві результати дослідження структури металовмісних нанокompозитів, сформованих на основі ПЕК (КМК і ПЕІ) і наночастинок металу. Зокрема з наведених на рис. 6а рентгенівських дифрактограм зразків нанокompозиту на основі ПЕК і наночастинок металічного срібла (Ag^0), отриманих хімічним і термохімічним методами відновлення, виявлено, що при хімічному відновленні на рентгенівській дифрактограмі цього нанокompозиту мають прояв два дискретні дифракційні максимуми за $2\theta_m = 38,0$ і $43,8^\circ$. Ці два дифракційні максимуми є відображенням атомних площин кристалічної структури Ag^0 з індексами Міллера (111) і (200). При термохімічному відновленні катіонів Ag^+ до металічного стану (Ag^0), що спостерігається за $T = 150$ °С, як було показано раніше [10], на рентгенівській дифрактограмі цього нанокompозиту основний за інтенсивністю дифракційний максимум (111) має значне кутове розширення при малій зміні $2\theta_m$ (від $38,0$ до $38,7^\circ$). На відміну від максимуму (111), дифракційний максимум (200) не виявляє кутового розширення, тоді як значно змінюється його кутове положення

(від $43,8$ до $46,0^\circ$) порівняно з положенням відповідних максимумів на дифрактограмі нанокompозиту, отриманого хімічним методом відновлення катіонів Ag^+ (криві 2, 3).

При проведенні аналізу рентгенівських дифрактограм зразків нанокompозиту на основі стехіометричного ПЕК (КМК і ПЕІ) і мідьвмісних наночастинок, сформованих хімічним і термохімічним (за температури 170 °С [7]) методами відновлення катіонів Cu^{2+} (рис. 6б), виявили, що на дифрактограмі нанокompозиту, отриманого хімічним методом (крива 2), мають прояв два дискретні дифракційні максимуми за $2\theta_m = 35,6$ і $41,0^\circ$, які ідентифікують кристалічну ґратку наночастинок Cu_2O з площинами (111) і (200), що існують в об'ємі нанокompозиту, згідно з даними роботи [11]. Однак при термохімічному методі формування нанокompозиту (крива 3) на рентгенівській дифрактограмі має прояв лише один малоінтенсивний і розмитий дифракційний максимум з вершиною за $2\theta_m \approx 35,6^\circ$, який є слабким проявом кристалічної ґратки наночастинок Cu_2O .

Висновки.

Отже, проведені дослідження показали, що на основі функціоналізованого карбоксильними групами кукурудзяного крохмалю і ПЕІ був сформований стехіометричний ПЕК із аморфною структурою, в об'ємі якого формується, за даними термомеханічного аналізу, незначна кількість кристалітів в інтервалі температур від 225 до 288 °С. Встановлено, що шляхом адсорбції цим ПЕК катіонів Ag^+ і Cu^{2+} створено два зразки поліелектроліт-металічних комплексів, з яких двома методами (хімічним і термохімічним) були сформовані по два нанокompозити з наночастинками Ag^0 і Cu_2O .

Література

1. *Kabanov V.A.* Polyelectrolyte complexes in solution and in bulk, *Russ.Chem.Rev.*, 2005, 74, 1: 3–20. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2005v074n01ABEH001165>
2. *Zein A.B., Rogacheva V.B.* Polyelectrolyte complexes in Book: *Uspekhi khimii i fiziki polimerov.* –М.: Khimiia, 1973: 3–30.
3. *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.
4. *Dinu I.A., Mihai M., Dragan E.S.* Comparative study on the fotation and flocculation properties of polyelectrolyte complex dispersions based on synthetic and natural polycations, *Chem. Eng. J.*, 2010, **160**, 1: 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.018>
5. *Smith B., Sridhar S., Khan A.A.* Polyelectrolyte complexes of chitosan and poly(acrylic acid) as proton exchange membranes for fuel cells, *Macromolecules*, 2004, **37**, 6: 2233–2239. <https://dx.doi.org/10.1021/ma0355913>
6. *Zein A.A., Rogachova V.B., Feldman V.I., Afanasiev P., Zein A.A.* From triple interpolyelectrolyte-metal complexes to polymer-metal nanocomposites *Adv. Coll. Int.Sci*, 2010, **158**, 1-2: 84–93. <https://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2009.09.002>
7. *Demchenko V., Riabov S., Rybalchenko N., Goncharenko L., Kobylinskiy S., Shtompel V.* X-ray study of structural formation, thermomechanical and antimicrobial properties of copper-containing polymer nanocomposites obtained by the thermal reduction method, *Eur. Polym. J.*, 2017, **96**: 326–336. <https://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.057>
8. *Mathews J.L., Peiser H.S., Richards R.B.* The x-ray measurement of the amorphous content of polythene samples // *Acta cryst.*, 1949, **2**, no 1: 85–90. <https://dx.doi.org/10.1107/S0365110X49000199>
9. *Martynov B.A., Vilechganina K.A.* X-ray analysis of polymers. Leningrad: Chemistry, 1972. (in Russian)
10. *Demchenko V.L., Shtompel V.I., Goncharenko L.A.* Peculiar structure organisation and antimicrobial activity of silver-containing nanocomposites, *Polimernyi Zhurnal*, 2018, **40**, 1: 49–54. (In Ukrainian) <https://dx.doi.org/10.15407/polymerj.40.01.031>
11. *Kou T., Jin C., Zhang C., Sun J., Zhang Z.* Nanoporous core–shell Cu/Cu₂O nanocomposites with superior photocatalytic properties towards the degradation of methyl orange, *RSC Adv*, 2012, **2**: 12636–12643. <https://dx.doi.org/10.1039/C2RA21821F>

Надійшла до редакції 4 грудня 2018 р.

Особенности структуры и термомеханические свойства полиэлектролитных комплексов и сформированных из них металлосодержащих нанокompозитов на основе функционализованного крахмала и полиэтиленimina

В.И. Штомпель, В.Л. Демченко, С.И. Синельников, О.А. Радченко, С.В. Рябов

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

Методами ИК-спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей и термомеханического анализа исследована структурная организация и термомеханические свойства двух стехиометрических полиэлектролитных комплексов (ПЭК): на основе противоположно заряженных образцов крахмала восковой кукурузы, функционализированных карбоксильными и аминогруппами, а также СООН-содержащего крахмала и полиэтиленimina. Показано, что структура ПЭК на основе функционализированных образцов крахмала является аморфно-кристаллической, а на основе карбоксилированного крахмала и полиэтиленimina – аморфной. Установлено, что металлосодержащие нанокompозиты на основе ПЭК (СООН-содержащий крахмал – полиэтиленimin) содержат наночастицы Ag^0 или Cu_2O , полученные химическим или термохимическим методами восстановления катионов $Ag(I)$ и $Cu(II)$

Ключевые слова: кукурузный крахмал, полиэтиленimin, полиэлектролитный комплекс, металлосодержащий нанокompозит, наночастицы.

Structural peculiarity and thermomechanical properties of polyelectrolyte complexes and metal-containing nanocomposites based on functionalized starch and polyethyleneimine

V.I. Shtompel, V.L. Demchenko, S.I. Sinelnikov, O.A. Radchenko, S.V. Riabov

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv. 02160, Ukraine

The structural organization and thermomechanical properties of two types of stoichiometric polyelectrolyte complexes (PEC) using IR spectroscopy, X-ray diffraction and thermomechanical analysis were investigated. One of them was prepared from carboxymethyl starch CMS (degree of substitution (DS) is 1) and 2-hydroxypropyl-3-trimethylamine starch (DS = 0,8), another PEC was formed from CMS and polyethyleneimine (PEI). It is shown that the structure of PEC obtained from starch derivatives containing carboxy and tertiary amino groups is amorphous-crystalline, whereas the structure of PEC obtained from CMS and PEI is amorphous. In order to obtain metal-containing nanocomposites the chemical ($NaBH_4$) and thermochemical reduction ($150\text{ }^\circ\text{C}$) of appropriate tertiary silver and copper complexes with PEC are used. The peaks at $2\theta_m = 38,0, 43,8$ and $38,7, 46,0^\circ$ which observed in XRD of the obtained nanocomposites correspond to the (111) and (200) planes of Ag, for nanocomposites obtained by chemical and thermochemical reduction, respectively. In XRD of copper-containing nanocomposites prepared by chemical reduction, the peaks at $2\theta_m = 35,6^\circ$ and $41,0^\circ$ correspond to the (111) and (200) planes of Cu_2O .

Keywords: maize starch, polyethyleneimine, polyelectrolyte complexes, metal-containing nanocomposite, nanoparticles.