

УДК 541(49+64):539.2

Структурна організація, термомеханічні та електричні властивості поліелектролітних комплексів на основі пектину та поліетиленіміну

В.Л. Демченко, В.І. Штомпель, С.В. Рябов, Т.А. Поліщук

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

За допомогою ІЧ-Фур'є-спектроскопії, комплексу структурних методів і термомеханічного аналізу проведено ідентифікацію та досліджено структурну організацію і термомеханічні властивості поліелектролітних комплексів (ПЕК) за мольних співвідношень функціональних груп поліелектролітів (пектину і поліетиленіміну (ПЕІ)) $[-COOH]:[-NH_2]$, рівних 1:3, 1:1, 3:1. Методом ширококутової рентгенографії встановлено, що середня бреггівська відстань між макромолекулярними ланцюгами аніонного й катіонного поліелектролітів в об'ємі ПЕК стехіометричного складу (1:1) та збагачених пектином (3:1) становить 4,3 Å, тоді як для ПЕК, збагачених ПЕІ (1:3) – 4,4 Å. За допомогою малокутової рентгенографії показано, що ПЕК стехіометричного складу характеризуються гомогенною структурою на відміну від нестехіометричних ПЕК, які мають мікрогетерогенну структуру з ефективним розміром (l_p) мікрообластей гетерогенності 12 і 38 нм. Показано, що всі досліджувані полімерні системи – це типові діелектрики.

Ключові слова: пектин, поліетиленімін, поліелектролітні комплекси, структура, властивості.

Вступ.

В останні три десятиріччя значну увагу в наукових дослідженнях приділено поліелектролітним комплексам (ПЕК), які утворюють особливий клас полімерних сполук, що містять у своєму складі протилежно заряджені полііони (між парами сильних, парами слабких і змішаними парами поліелектролітів (ПЕ)) [1–3]. Поліелектролітні комплекси утворюються в результаті зворотних кооперативних реакцій між полярними групами макромолекул чи окремими їх блоками. Кооперативний характер зв'язків між полііонами надає ПЕК високу стабільність у широкому інтервалі рН. Аніоно- і катіоногенні макромолекули електростатично комплементарні одна до одної, тому взаємодія між ними в термодинамічному аспекті аналогічна взаємодії між комплементарними біополімерами, яка відповідає за самозбирання більшості біологічних структур (прикладом може бути біспіраль ДНК). ПЕК широко використовують у різних галузях індустрії, зокрема в техніці, фармакології, медицині, нанотехнології, в сільському господарстві й екології як зв'язуючі для закріплення ґрунтів від вітрової й водної ерозії та ін. [4–9].

Незважаючи на значну кількість наукових публікацій, присвячених переважно встановленню факту утворення ПЕК у сумішах двох протилежно заряджених ПЕ і вивченню їхніх фізико-хімічних властивостей, на сьогодні в літературі відсутні детальні дослідження

структури та властивостей цих полімерних систем.

З огляду на зазначене вище метою цієї роботи є ідентифікація, дослідження структурної організації, термомеханічних і електричних властивостей ПЕК на основі аніонного та катіонного поліелектролітів природного і синтетичного походження.

Експериментальна частина.

Для отримання ПЕК використовували слабкі поліелектроліти: аніонний поліелектроліт – пектин цитрусовий виробництва “Cargill Deutschland GmbH” (Німеччина), $M = 3 \cdot 10^4$, ступінь діацетилювання 75 %; катіонний поліелектроліт – поліетиленімін (ПЕІ) розгалуженої будови (безводний) виробництва фірми “Aldrich”, $M_n = 1 \cdot 10^4$, $M_w = 2,5 \cdot 10^4$.

Плівки ПЕК формували шляхом змішування 5 %-вих водних розчинів пектину і ПЕІ за $T = 20 \pm 2$ °C. Отримані таким чином ПЕК виливали на пластини політетрафторетилену (ПТФЕ) і сушили за $T = 20 \pm 2$ °C до постійної маси. Сухі плівки ПЕК промивали в дистильованій воді до досягнення нейтрального рН і знову сушили за такої ж температури до сталої маси. Товщина плівок ПЕК становила 100 мкм. Отримано плівки ПЕК різного складу, які містять карбоксильні групи пектину й аміногрупи ПЕІ за мольних співвідношень (МС) $[-COOH]:[-NH_2]$, рівних 1:3, 1:1 і 3:1. Тут і далі склад ПЕК будемо виражати через співвідношення кількості

карбоксильних груп пектину і кількості вільних аміногруп ПЕІ, які входять до складу ПЕК.

Ідентифікацію ПЕК здійснювали за допомогою методу ІЧ-Фур'є-спектроскопії (FTIR) з використанням ІЧ-спектрометра Tensor 37 фірми Bruker.

Особливості аморфної та аморфно-кристалічної структури ПЕК вивчали методом ширококутової рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана "на проходження" первинного пучка випромінювання крізь досліджуванний зразок.

Гетерогенну структуру (на нанорозмірному рівні) ПЕК досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою камери КРМ-1, оснащеної щільним коліматором первинного пучка випромінювання, виконаним за методом Краткі. Геометричні параметри камери задовольняли умови нескінченної висоти первинного пучка рентгенівських променів [10]. Профілі інтенсивності нормували на величину об'єму розсіювання рентгенівських променів і фактор послаблення первинного пучка досліджуваним зразком ПЕК.

Всі рентгеноструктурні дослідження проводили в CuK_α -випромінюванні, монохроматизованому Ni -фільтром, за $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Термомеханічні дослідження ПЕК виконували методом пенетрації в режимі одновісного постійного навантаження ($\sigma = 0,5$ МПа) на установці УИП-70М. Лінійне нагрівання зразків здійснювали зі швидкістю $2,5$ град./хв у температурному інтервалі від 0 до $+350^\circ\text{C}$.

Питому провідність ПЕК за постійного струму (σ_d) оцінювали шляхом вимірювання опору (R) плівок полімерів, що перебували між пластинами плоского конденсатора (різниця потенціалів між електродами 100 В) за допомогою тераомметра Е6-13А.

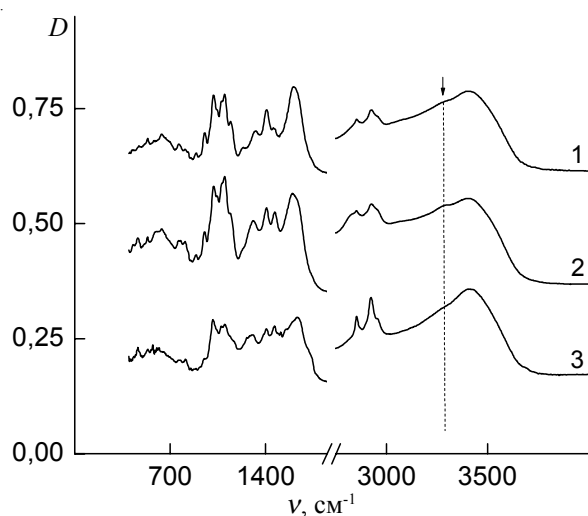


Рис. 1. ІЧ-Фур'є-спектри ПЕК на основі пектину та ПЕІ, в яких МС $[-\text{COOH}]:[-\text{NH}_2]$ дорівнюють 1:3 (1); 1:1 (2) та 3:1 (3)

Результати досліджень та їх обговорення.

При порівнянні ІЧ-спектрів (рис. 1) ПЕК різного складу для всіх зразків виявлено прояв смуги поглинання за $\nu = 3280$ cm^{-1} (позначено пунктирною лінією), що характеризує існування електростатичних взаємодій між карбонільними атомами кисню аніонів $(-\text{COO}^-)$ і протонами $-\text{N}^+\text{H}_3$ -груп, які містяться у протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгах пектину і ПЕІ поліелектролітичних комплексів [11]. Саме прояв цієї смуги в ІЧ-спектрах є доказом того, що суміші пектину і ПЕІ формують ПЕК. Із аналізу ІЧ-Фур'є-спектрів досліджуваного ряду ПЕК встановлено, що найбільша кількість інтермолекулярних взаємодій між протилежно зарядженими компонентами ПЕК реалізується за стехіометричного співвідношення функціональних груп $[-\text{COOH}]:[-\text{NH}_2]$, рівного 1:1, судячи з інтенсивності смуги за $\nu = 3280$ cm^{-1} (рис. 1, крива 2).

Іншим доказом утворення поліелектролітичних комплексів на основі пектину та ПЕІ є дослідження концентраційної залежності експериментальних і обчислених за принципом адитивності значень спільної температури склування аніонного і катіонного поліелектролітів ($T_{c\text{ ПЕК}}$) і ($T_{c\text{ ад}}$) відповідно [12]. Експериментальні значення спільного для обох поліелектролітів температурного переходу сегментальної рухливості $T_{c\text{ ПЕК}}$ фрагментів макроланцюгів аніонного й катіонного ПЕ в об'ємі ПЕК визначали з аналізу термомеханічних кривих, отриманих для цього ряду ПЕК.

Як відомо, позитивне відхилення графіка концентраційної залежності експериментальних значень $T_{c\text{ ПЕК}}$ від розрахованих за адитивним принципом $T_{c\text{ ад}}$ є доказом утворення ПЕК у сумішах двох поліелектролітів [13]. Так, позитивне відхилення графіка концентраційної залежності експериментальних значень $T_{c\text{ ПЕК}}$ поліелектролітичних комплексів на основі пектину і ПЕІ від графіка відповідних значень $T_{c\text{ ад}}$ вихідних поліелектролітів

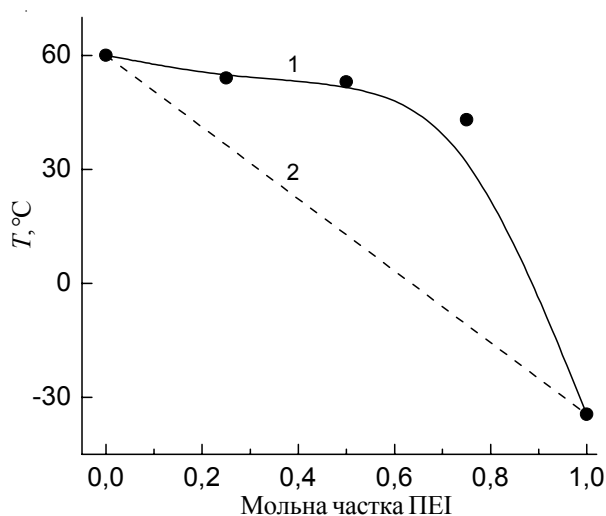


Рис. 2. Концентраційна залежність експериментальних (1) і адитивних (2) значень спільної для пектину і ПЕІ температури склування в ПЕК

($T_{с\text{ пектину}} = 60^\circ\text{C}$ і $T_{с\text{ ПЕІ}} = -34,5^\circ\text{C}$), обчислених за адитивним принципом (рис. 2, криві 1, 2), є однозначним доказом утворення ПЕК. Примітно, що концентраційна залежність $T_{с\text{ ПЕК}}$ набуває максимального значення для ПЕК стехіометричного складу, що повністю підтверджує висновки, зроблені на підставі даних ІЧ-Фур'є-спектроскопії.

У зв'язку з цим важливо було дослідити структуру ПЕК. При порівнянні ширококутових рентгенівських дифрактограм слабких катіонного та аніонного поліелектролітів, на основі яких формували ПЕК (рис. 3), виявили, що ПЕІ характеризується лише близьким упорядкуванням при трансляції в просторі фрагментів його макромолекулярних ланцюгів, тоді як пектин має аморфно-кристалічну структуру. Про це свідчить прояв на дифрактограмі ПЕІ (крива 3) одного дифракційного максимуму дифузного типу, судячи з кутової напівширини – аморфного гало, кутове положення ($2\theta_m$) якого становить близько $19,2^\circ$. Середня величина періоду (d) близького упорядкування фрагментів макроланцюгів ПЕІ при розміщенні їх у просторі (в об'ємі ПЕК), згідно з рівнянням Брегга:

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

де: λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ для CuK_α -випромінювання), становить $4,6 \text{ \AA}$.

На рентгенівській дифрактограмі порошку пектину (рис. 3, крива 1) наявна велика кількість синглетних і мультиплетних дифракційних максимумів на фоні уявного аморфного гало з вершиною за $2\theta_m \approx 16,8^\circ$, які вказують на аморфно-кристалічну структуру цього полісахариду. Проведена оцінка відносного рівня кристалічності ($X_{кр}$) пектину за методом Метьюза [11]:

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

де: $Q_{кр}$ – площа дифракційних максимумів, які характеризують кристалічну структуру полімеру; $Q_{кр} + Q_{ам}$ – площа всієї дифрактограми в інтервалі кутів розсіювання

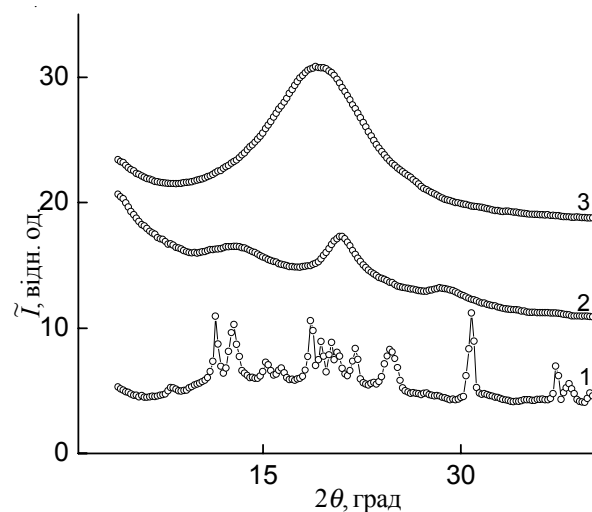


Рис. 3. Ширококутові рентгенівські дифрактограми порошкоподібного зразка пектину (1), плівки пектину (2) і ПЕІ (3)

($2\theta_1 + 2\theta_2$), в якому проявляється аморфно-кристалічна структура полімеру, показала, що він становить близько 65 %. У свою чергу, оцінка ефективного розміру кристалітів (L) пектину, проведена за методом Шеррера [14]:

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

де: K – стала, пов'язана з формою кристалітів (за невідомої їх форми $K = 0,9$), а β – кутова напівширина (ширина на половині висоти) синглетного дифракційного максимуму дискретного типу, показала, що середнє значення $L \approx 17,5 \text{ нм}$ (для розрахунків використовували синглетні дифракційні максимуми за $2\theta_m = 18,7$ і $30,8^\circ$). Однак рентгенівська дифрактограма зразка пектину у вигляді плівки, отриманої з 5 %-вого водного розчину, як і при формуванні ПЕК, має тільки контури основних за інтенсивністю груп дифракційних максимумів, які наявні на дифрактограмі порошкоподібного зразка пектину (криві 1 і 2), що свідчить про низьку швидкість кристалізації пектину, а також про релаксацийний характер процесів структуроутворення, який має місце в усіх високомолекулярних сполуках.

Поліелектролітні комплекси, утворені за різного мольного співвідношення аніонного і катіонного поліелектролітів, характеризуються ближнім упорядкуванням при трансляції у просторі фрагментів протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгів поліелектролітів. На це вказує прояв на рентгенівських дифрактограмах зразків ПЕК стехіометричного складу (1:1) і збагачених пектином (3:1) одного дифракційного максимуму дифузного типу (аморфного гало) за $2\theta_m \approx 20,8^\circ$, а для зразка ПЕК, збагачених ПЕІ (1:3) – при $2\theta_m \approx 20,4^\circ$ (рис. 4). Відповідно до цього, середня величина періоду близького упорядкування фрагментів комплементарних макромолекулярних ланцюгів протилежно заряджених поліелектролітів у ПЕК (бреґівська відстань між макромолекулярними ланцюгами аніонного й катіонного поліелектролітів в об'ємі ПЕК) становить $4,3$

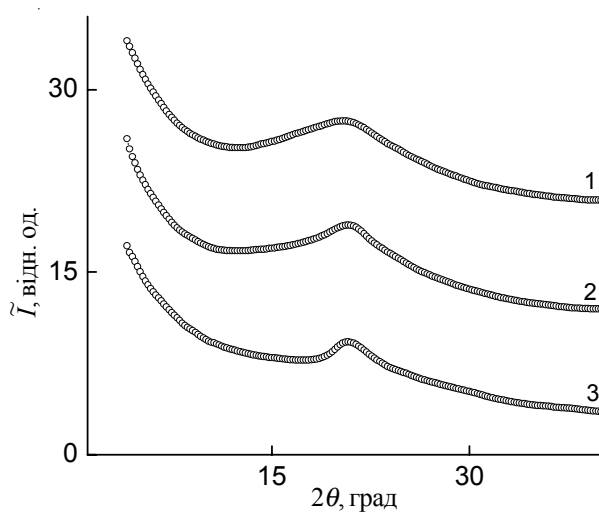


Рис. 4. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК на основі пектину та ПЕІ, в яких МС $[-\text{COOH}]$: $[-\text{NH}_2]$ дорівнює 1:3 (1); 1:1 (2) та 3:1 (3)

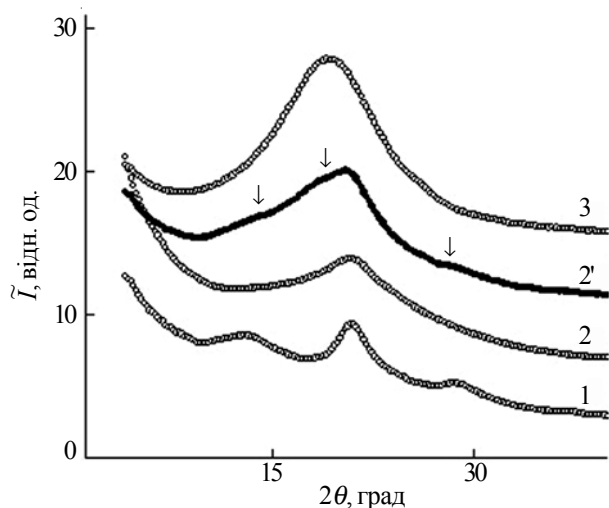


Рис. 5. Ширококутові рентгенівські дифрактограми плівки пектину (1), ПЕІ (3) та експериментальна (2) й адитивна дифрактограми (2') стехіометричних ПЕК на основі пектину і ПЕІ

та 4,4 Å відповідно.

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків ПЕК за різного мольного співвідношення аніонного (пектину) і катіонного (ПЕІ) поліелектролітів показав існування інтермолекулярних взаємодій між їх протилежно зарядженими компонентами (рис. 4). Підтвердженням цього висновку є порівняння експериментальних рентгенівських дифрактограм ПЕК із розрахунковими в припущенні адитивних внесків компонентів ПЕК у дифракційну картину, тобто за відсутності взаємодій між протилежнозарядженими поліелектролітами, що утворюють ПЕК:

$$I_{ad} = w_1 I_1 + w_2 I_2,$$

де: w_1, w_2 – мольні частки пектину та ПЕІ у складі ПЕК відповідно; I_1, I_2 – експериментальні значення їх інтенсивності ширококутового розсіювання рентгенівських променів. Як видно, експериментальна рентгенівська дифрактограма ПЕК стехіометричного складу (рис. 5, крива 2) істотно відрізняється від відповідної дифрактограми, розрахованої за вказаною вище адитивною схемою (крива 2'). Це проявляється за наявності на розрахунковій дифрактограмі максимумів за $2\theta_m \approx 13,0^\circ$ і $28,5^\circ$, які характеризують структуру пектину у складі ПЕК (криві 1, 2') і дифракційного максимуму за $2\theta_m \approx 19,2^\circ$, який характеризує структуру ПЕІ (криві 2', 3). Виявлена значна відмінність експериментальної рентгенівської дифрактограми ПЕК стехіометричного складу від відповідної дифрактограми, розрахованої за адитивним принципом, є доказом існування інтенсивних інтермолекулярних взаємодій в об'ємі сумішей пектину і ПЕІ.

Також проведено температурні дослідження структури ПЕК. Із порівняння ширококутових рентгенівських дифрактограм ПЕК стехіометричного складу, отриманих за $T = 20 \pm 2$ і $170 \pm 2^\circ\text{C}$ (за даними термомеханічного аналізу – температура плавлення аніонного ПЕ

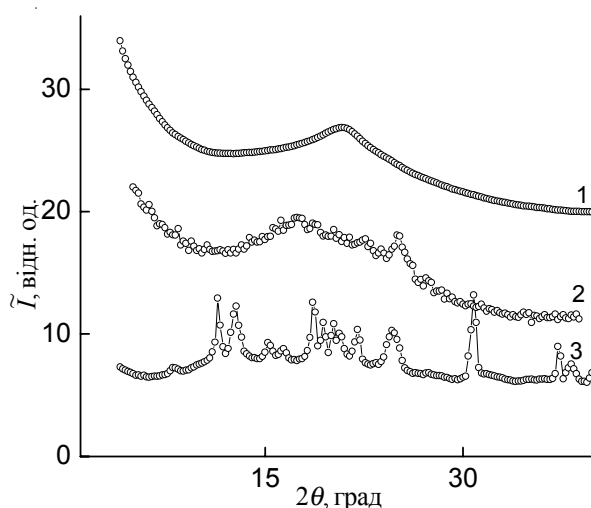


Рис. 6. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК стехіометричного складу на основі пектину і ПЕІ за $T = 20 \pm 2$ (1) і $170 \pm 2^\circ\text{C}$ (2) та порошкоподібного зразка пектину (3)

у складі ПЕК), та порошкоподібного зразка пектину (рис. 6, криві 1–3) можна зробити висновок, що при підвищенні температури зразка ПЕК послідовно відбуваються процеси руйнування поліелектролітних комплексів і кристалізації аніонного ПЕ у складі ПЕК. Це супроводжується значним зміщенням дифракційного максимуму, що характеризує близьке упорядкування фрагментів макромолекулярних ланцюгів аніонного й катіонного поліелектролітів у складі ПЕК, в область менших кутів розсіювання рентгенівських променів (2θ) з $20,8$ до $17,4^\circ$, а відповідно і збільшення середньої величини бреггівської відстані між макромолекулярними ланцюгами з $4,3$ до $5,1$ Å (криві 1, 2).

Також важливим було вивчення гетерогенного стану структури (на нанорозмірному рівні) досліджуваного ряду ПЕК. При проведенні аналізу профілів малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних систем, поданих у вигляді графіків залежності як \tilde{I} від q (рис. 7), так і $s^3 \tilde{I}$ від s^3 , згідно з роботами [15, 16], де \tilde{I} – інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, а $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta = 2\pi s$, встановлено, що зразки ПЕК, збагачених пектином і ПЕІ (3:1, 1:3) відповідно, характеризуються гетерогенною структурою, тобто існуванням в їхньому об'ємі контрасту електронної густини $\Delta\rho$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де $\rho, \langle\rho\rangle$ – локальне і середнє значення електронної густини). Це означає, що в їх об'ємі наявні не менше двох типів областей гетерогенності з різною величиною локальної електронної густини (ρ). Водночас відсутність інтерференційного максимуму на всіх профілях інтенсивності вказує на неупорядковане розміщення в просторі областей гетерогенності різного типу.

Для напівкількісної оцінки відносного рівня гетерогенності структури досліджуваного ряду ПЕК порівнювали значення їх інваріанта Порода (Q') [17]:

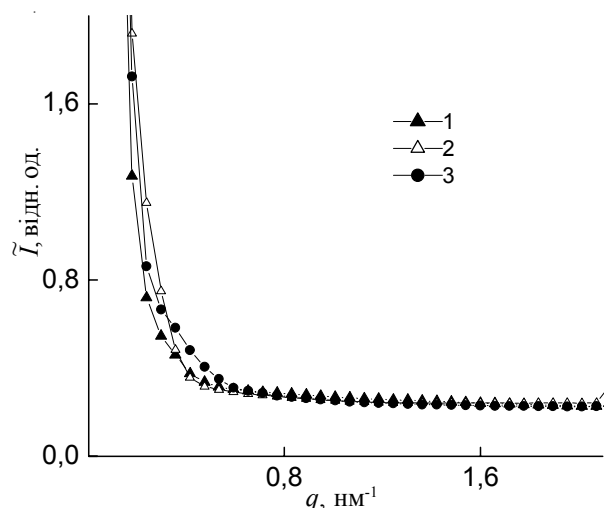


Рис. 7. Профілі інтенсивності (при щільній колімації) малокутового розсіювання рентгенівських променів зразків ПЕК на основі пектину та ПЕІ, в яких МС $[-COOH]:[-NH_2]$ дорівнюють 1:3 (1); 1:1 (2) та 3:1 (3)

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

величина якого незалежна (інваріантна) щодо форми областей гетерогенності. Інваріант Порода (Q') безпосередньо пов'язаний із середньоквадратичним значенням флуктуації електронної густини ($\langle \Delta \rho^2 \rangle$) в об'ємі двофазової системи:

$$Q' \propto \langle \Delta \rho^2 \rangle,$$

де: $\langle \Delta \rho^2 \rangle = \phi_1 \phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$, при цьому ϕ_1, ϕ_2 і ρ_1, ρ_2 – об'ємні частки і електронна густина областей гетерогенності ($\phi_1 + \phi_2 = 1$) у двофазовій системі. Із порівняння значень інваріанта Q' для досліджуваних полімерних систем (табл. 1) видно, що відносний рівень гетерогенності структури зразка ПЕК, збагачених ПЕІ (1:3), вищий у порівнянні зі зразками ПЕК стехіометричного складу та збагачених пектином (1:1, 3:1) відповідно.

Ефективний розмір (порядок величини) областей гетерогенності, наявних в об'ємі ПЕК, оцінювали використовуючи метод авторів робіт [15, 16] шляхом визначення такого структурного параметра як діапазон гетерогенності (range of inhomogeneity) (l_p), який безпосередньо пов'язаний з середнім діаметром областей гетерогенності ($\langle l_1 \rangle, \langle l_2 \rangle$) у двофазній системі:

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

В результаті проведеного розрахунку параметра l_p встановлено, що зразки ПЕК, збагачених пектином чи

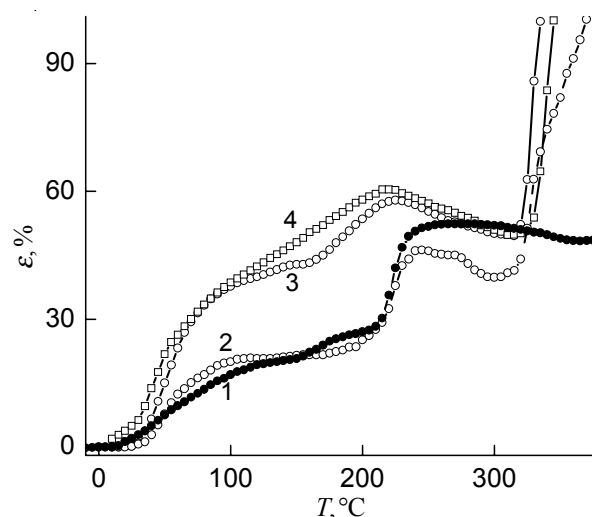


Рис. 8. Термомеханічні криві пектину (1) і зразків ПЕК на основі пектину та ПЕІ, в яких МС $[-COOH]:[-NH_2]$ дорівнюють 3:1 (2); 1:1 (3) та 1:3 (4)

ПЕІ (3:1, 1:3) відповідно, характеризуються гетерогенною структурою, тоді як зразки ПЕК стехіометричного складу (1:1) структурно гомогенні (табл. 1).

Поряд із дослідженням структурної організації ПЕК були проведені дослідження їх термомеханічної поведінки. Аналіз термомеханічних кривих ПЕК стехіометричного складу (1:1) і збагачених пектином (3:1) (рис. 8, криві 2, 3) показав, що в області температур від 25 до 115 °C і від 270 до 370 °C мають місце температурні переходи, пов'язані з температурою структурного склування і текучості відповідно. Крім цього, в області температур від 80 до 245 °C існує температурний перехід, пов'язаний із плавленням в об'ємі ПЕК кристалітів, які належать до аніонного ПЕ (крива 1) [18]. Відповідно при плавленні кристалічної фази аніонного ПЕ в складі ПЕК відбувається стрибок деформації (криві 1–3) [19]. Це підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу (рис. 6). Термомеханічна поведінка ПЕК, збагачених ПЕІ (1:3), відмічається відсутністю прояву стрибкоподібного росту деформації (крива 4). Із аналізу термомеханічних кривих досліджуваного ряду ПЕК встановлено, що ПЕК, збагачені ПЕІ (крива 4), характеризуються значно нижчою температурою структурного склування (T_g) і вищою температурою переходу у в'язкотекучий стан (T_f) порівняно з іншими зразками ПЕК (табл. 1).

Вивчення електричних властивостей за постійного

Таблиця 1. Деякі структурні параметри досліджуваних полімерних систем

| Зразок ПЕК МС $[-COOH]:[-NH_2]$ | l_p , нм | Q' , відн.од. | T_g , °C | T_f , °C |
|------------------------------------|---------------|--------------------|---------------|---------------|
| 1:3 | 12 | 7,8 | 43 | 330 |
| 1:1 | – | 6,2 | 53 | 319 |
| 3:1 | 38 | 6,1 | 54 | 319 |

Таблиця 2. Електрична провідність досліджуваних поліелектролітичних комплексів

| Зразок ПЕК МС $[-COOH]:[-NH_2]$ | σ_{dc} , См/см |
|------------------------------------|--------------------------|
| 1:3 | $0,26 \cdot 10^{-10}$ |
| 1:1 | $0,80 \cdot 10^{-11}$ |
| 3:1 | $0,49 \cdot 10^{-11}$ |

струму досліджуваних зразків ПЕК показало, що всі вони є діелектриками (табл. 2).

Отже, в результаті проведених досліджень методами ІЧ-Фур'є-спектроскопії, широко- і малокутової рентгенографії та термомеханічного аналізу встановлено, що в сумішах слабких аніонного та катіонного поліелектролітів утворюються поліелектролітні комплекси за співвідношень функціональних груп поліелектролітів $[-COOH]:[-NH_2]$, рівних 1:3, 1:1, 3:1. Встановлено, що

ПЕК стехіометричного складу характеризуються гомогенною структурою на противагу нестехіометричним ПЕК, які мають мікрогетерогенну структуру з ефективним розміром мікрообластей гетерогенності 12 і 38 нм. Показано, що всі досліджувані полімерні системи – це типові діелектрики. Виявлено, що ПЕК стехіометричного складу (1:1) і збагачені пектином (3:1) характеризуються значно вищою температурою структурного склування у порівнянні із ПЕК, збагаченими ПЕІ (1:3).

Література

1. Bixler H.A., Michaels A.S. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, ed. Board // Interscience Publishers. – New York; London; Sydney; Toronto, 1969. – **10**. – P. 765–772.
2. Tsuchida E., Abe K. // Adv. Polym. Sci. – 1982. – **45**. – P. 1–130.
3. Kabanov V.A., Zezin A.B. // Pure and Appl. Chem. – 1984. – **56**, № 3. – P. 343–354.
4. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Касаикин В.А., Ярославов А.А., Топчиев Д.А. // Успехи химии. – 1991. – **60**, вип. 3. – С. 595–601.
5. Dautzenberg H., Schuldt U., Lerche D. et al. // J. Membr. Sci. – 1999. – **162**, N 1–2. – P. 165–171.
6. Said A. E.-H. A. // Biomaterials. – 2005. – **26**, N 15. – P. 2733–2739.
7. 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. – P. 47–86.
8. Schonhoff M. // J. Phys.:Condens. Matter. – 2003. – **15**, N 49. – P. 1781–1808.
9. Zhao Q., Qian J., An Q., Sun Z. // J. Membr. Sci. – 2010. – **346**, N 2. – P. 335–343.
10. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Coll. Interface Sci. – 1966. – **21**, N 1. – P. 24–34.
11. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. Структура линейных полиуретанов. – К.: Наук. думка, 2008. – 248 с.
12. Штомпель В.И., Саса Б.С., Рябов С.В., Керча Ю.Ю., Тимов Г.В. // Полімер. журн. – 2010. – **32**, № 3. – С. 204–209.
13. Kwei T.K. // J. Polym. Sci: Polym. Lett. – 1984. – **22**, № 6. – P. 307–313.
14. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика / Пер. с англ. - М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
15. Ruland W. // J. Appl. Cryst. – 1971. – **4**, N 1. – P. 70–73.
16. Perret R., Ruland W. // Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971. – В.247. – S.835–843.
17. Porod G. General theory Small-angle x-ray scattering / Ed. by O. Glatter, O. Kratky. - London: Acad. Press, 1982.
18. Донченко Л.В., Фирсов Г.Г. Пектин: основные свойства, производство и применение. – М.: ДеЛи принт, 2007. – 276 с.
19. Тейтельбаум Б.Я., Таврин А.Е. // Докл. АН СССР. – 1967. – **177**. – С. 134.

Надійшла до редакції 13 січня 2015 р.

Структурная организация, термомеханические и электрические свойства полиэлектролитных комплексов на основе пектина и полиэтиленимина

В.Л. Демченко, В.И. Штомпель, С.В. Рябов, Т.А. Полищук

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

С помощью ИК-Фурье-спектроскопии, комплекса структурных методов и термомеханического анализа проведена идентификация и исследованы структурная организация и термомеханические свойства полиэлектролитных комплексов (ПЭК) с различным мольным соотношением функциональных групп полиэлектролитов (пектина и полиэтиленимина (ПЭИ)) $[-COOH]:[-NH_2] = 1:3, 1:1, 3:1$. Методом широкоугольной рентгенографии установлено, что среднее брэгговское расстояние между макромолекулярными цепями анионного и катионного полиэлектролитов в объеме ПЭК стехиометрического состава (1:1) и обогащенных пектином (3:1) составляет 4,3 Å, тогда как для ПЭК, обогащенных ПЭИ (1:3) – 4,4 Å. С помощью малоугловой рентгенографии показано, что ПЭК стехиометрического состава характеризуется гомогенной структурой в отличие от нестехиометрического ПЭК, обладающего микрогетерогенной структурой с эффективным размером l_p микрообластей гетерогенности 12 и 38 нм. Показано, что все исследуемые полимерные системы являются типичными диэлектриками.

Ключевые слова: пектин, полиэтиленимин, полиэлектролитные комплексы, структура, свойства.

Structural organization, thermomechanical and electrical properties of polyelectrolyte complexes based on pectin and polyethyleneimine

V.L. Demchenko, V.I. Shtompel, S.V. Riabov, T.A. Polischuk

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

Using the methods of Infra-Red Fourier spectroscopy, complex of structure investigations and thermomechanical methods, the structure and thermomechanical properties of polyelectrolyte complexes (PEC) with various relation of functional groups (pectin and polyethyleneimine (PEI)) $[-COOH]:[-NH_2] = 1:3, 1:1, 3:1$ have been investigated. Wide-angle X-ray scattering investigation has defined that the average Bragg spacing between macromolecules chains of anionic and cationic electrolytes in the volume of stoichiometric-composition PEC (1:1) and pectin-enriched composition PEC (3:1) is equal to 4,3 Å, and for PEC enriched with PEI (1:3) it is equal to 4,4 Å. The same method revealed that stoichiometric-composition PEC has homogeneous structure – on contrary to non-stoichiometric-composition PEC that is featured with micro-heterogeneous structure with effective distance l_p in the heterogeneous micro-regions equal to 12 and 38 nm. It is shown that all investigated polymeric systems are typical dielectrics.

Key words: pectin, polyethyleneimine, polyelectrolyte complexes, structure, properties.