

УДК 541(49+64):539.2

## Рентгенографічне дослідження впливу іонної сили катіонного поліелектроліту на структуру поліелектролітних комплексів

*В.І. Штомпель<sup>1</sup>, В.Л. Демченко<sup>1</sup>, В.О. Овсянкіна<sup>2</sup>, С.В. Рябов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

<sup>2</sup>Національний технічний університет (КПІ) імені І. Сікорського  
37, пр. Перемоги, Київ, 03056, Україна

*За допомогою методів широко- і малокутового розсіяння рентгенівських променів досліджена структура двох типів поліелектролітних комплексів (ПЕК) на основі Na-солі карбоксиметилцелюлози та слабого (поліетиленіміну) або сильного (поліетиленімінохлориду) катіонного поліелектроліту розгалуженої будови. Встановлено, що ПЕК на основі слабого катіонного поліелектроліту мають аморфну структуру, а на основі сильного – аморфно-кристалічну структуру лише за домінуючого вмісту катіонного поліелектроліту у їх складі. Показано, що незалежно від іонної сили катіонного поліелектроліту, ПЕК мають гетерогенну структуру нанорозмірного типу з хаотичним розміщенням у просторі областей гетерогенності, розмір яких значно більший у об'ємі зразків ПЕК на основі сильного катіонного поліелектроліту.*

**Ключові слова:** поліетиленімін, карбоксиметилцелюлоза, поліелектроліт, поліелектролітний комплекс, рентгенографія, іонна сила, структура, області гетерогенності.

### Вступ.

Останнім часом значна увага вчених спрямована на вивчення особливостей формування та властивостей поліелектролітних комплексів (ПЕК), оскільки ці полімерні системи мають широке практичне застосування, зокрема в хімічній промисловості як первалопраційні мембрани [1], в екологічному аспекті як флокулятивні середовища для очищення води від клею, силікатів і целюлоз [2, 3], у сільському господарстві для закріплення ґрунтів [4], для створення мультишаруватих плівок нанорозмірної товщини [5] та ін..

Формування ПЕК відбувається в результаті кооперативного іонного обміну між аніонними та катіонними групами протилежно заряджених поліелектролітів із приростом ентропії за рахунок виділення низькомолекулярних іонів [6].

Незважаючи на численні наукові публікації, присвячені переважно вивченню особливостей формування ПЕК і впливу різних факторів на їхні фізико-хімічні властивості [7], особливості структури цих полімерних систем залишаються практично не вивченими [8].

У зв'язку з цим ставилось за мету дослідити вплив іонної сили катіонного поліелектроліту на структурну організацію двох типів ПЕК, у яких як аніонний поліелектроліт використовували Na-сіль карбоксиметилцелюлози.

### Експериментальна частина.

Для проведення досліджень використовували:

- сильний аніонний поліелектроліт – Na-сіль карбоксиметилцелюлози (NaКМЦ) виробництва фірми “Aldrich”, індекс полімеризації 400, ступінь заміщення протонів –CH<sub>2</sub>OH-груп на CH<sub>2</sub>COO-Na<sup>+</sup>-групи 85 %;
- слабкий катіонний поліелектроліт – поліетиленімін (ПЕІ) розгалуженої будови, виробництва фірми “Fluka”, ММ=500000;
- сильний катіонний поліелектроліт – гідрохлорид поліетиленіміну (ПЕІСІ) отримали шляхом протонізації соляною кислотою аміногруп слабого катіонного поліелектроліту, за мольного співвідношення HCl : ПЕІ = 3 : 1.

Формування ПЕК першого типу виконували шляхом змішування попередньо отриманих 5 %-вих розчинів у воді за температури 95–97 °С (температура розчинення NaКМЦ у воді) протилежно заряджених поліелектролітів змішаної іонної сили – сильного аніонного і слабого катіонного поліелектролітів, взятих за заданого мольного співвідношення (у розрахунок на повторювану ланку макромолекулярних ланцюгів сухих поліелектролітів).

При змішуванні 5 %-вих водних розчинів NaКМЦ і ПЕІ утворення згустків не спостерігали. Формування ПЕК другого типу виконували також шляхом змішування попередньо отриманих 5 %-вих

розчинів у воді (за температури 95–97 °С) сильних аніонного (NaКМЦ) і катіонного (ПЕІСІ) поліелектролітів, взятих за заданого мольного співвідношення (у розрахунку на повторювальну ланку макромолекулярних ланцюгів сухих поліелектролітів). У цьому випадку спостерігали практично миттєве утворення згустків, які є проявом самозбирання макромолекул протилежно заряджених поліелектролітів у ПЕК. Ці згустки утворювали осад протягом 1 год., який відмивали водою до рН=6,8–7,0.

Сушіння зразків ПЕК виконували шляхом виливання водних розчинів ПЕК першого типу і осадів, що перебували у воді, ПЕК другого типу виливали на попередньо підігріті до  $T = 60$  °С політетрафторетиленові пластини та витримували протягом 3 год. за  $T = 60$  °С, а потім сушили до постійної маси за  $T = 20 \pm 2$  °С. Висушені зразки ПЕК першого типу мали вигляд плівок, легко розчинних у воді, тоді як зразки ПЕК другого типу мали вигляд твердих комків, нерозчинних у воді, які перемелювали у порошок для проведення їх досліджень.

Аморфну і аморфно-кристалічну структуру зразків ПЕК першого та другого типів і вихідних зразків аніонного та катіонних поліелектролітів різної іонної сили досліджували методом ширококутового розсіяння рентгенівських променів в інтервалі кутів розсіяння ( $2\theta$ ) від 3 до 40°. Дослідження виконували за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана за методом Дебая-Шерера (на проходження первинного пучка рентгенівських променів крізь товщину досліджуваного зразка).

Гетерогенну структуру нанорозмірного типу зразків вихідних поліелектролітів і сформованих на їх основі зразків ПЕК обох типів досліджували методом малокутового розсіяння рентгенівських променів за допомогою малокутового дифрактометра КРМ-1 із колімацією первинного пучка рентгенівських променів за методом Краткі. Експериментальні значення інтенсивності розсіяння рентгенівських променів нормували на величину розсіювального об'єму зразка та на фактор послаблення ним первинного пучка випромінювання.

Усі рентгенографічні дослідження проводили в  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні (довжина хвилі  $\lambda = 0,154$  нм), монохроматизованому Ni-фільтром, за  $T = 20 \pm 2$  °С.

#### Результати досліджень та їх обговорення.

При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідних зразків сильного аніонного і слабого катіонного поліелектролітів (рис. 1, криві 1, 7) виявлено, що як NaКМЦ, так і ПЕІ мають близьке упорядкування при трансляції у просторі фрагментів макромолекулярних ланцюгів, при цьому особливості близького упорядкування фрагментів макроланцюгів обох поліелектролітів істотно різні. Так, на дифрактограмі сильного аніонного поліелектроліту (NaКМЦ) має місце прояв двох асиметричних дифракційних максимумів дифузного типу (аморфних гало),

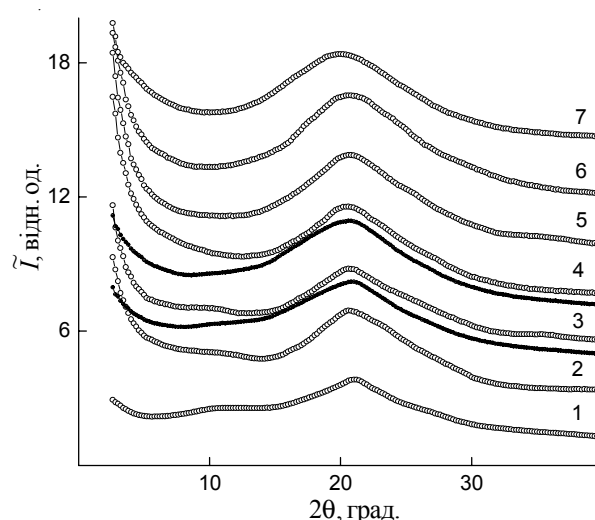


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків NaКМЦ (1) і ПЕІ (7) та ПЕК на їх основі, у складі яких мольна частка слабого катіонного поліелектроліту становила: 0,09 (2); 0,16 (3); 0,28 (4, 4'); 0,49 (5, 5') і 0,67 (6). Дифрактограми 4' і 5' розраховані за адитивними внесками NaКМЦ і ПЕІ у дифракцію рентгенівських променів

кутове положення ( $2\theta_m$ ) яких становить 11,0 і 21,0°. Із підрахунку кількості атомів (електронів) у глюкозидних циклах основних макроланцюгів і в їхніх метилоксиметилкарбоксилатних бічних відгалуженнях виявили, що більш інтенсивне аморфне гало ( $2\theta_m \approx 21,0^\circ$ ) характеризує близьку упорядкованість фрагментів основних макроланцюгів, а менш інтенсивне ( $2\theta_m \approx 10,8^\circ$ ) – близьку упорядкованість фрагментів їхніх бічних відгалужень. Середня величина періоду ( $d$ ) близького упорядкування фрагментів основних макроланцюгів і їхніх бічних відгалужень у об'ємі NaКМЦ, згідно з рівнянням Брегга [9]:

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

становить 0,42 нм і 0,75 нм відповідно.

У свою чергу, прояв на рентгенівській дифрактограмі слабого катіонного поліелектроліту (ПЕІ) інтенсивного аморфного гало за  $2\theta_m \approx 20,0^\circ$  та малопомітного аморфного гало за  $2\theta_m \sim 16,2^\circ$  характеризують ближній трансляційний порядок при розміщенні у просторі фрагментів основних макромолекулярних ланцюгів та їхніх бокових (етиламінічних) відгалужень відповідно. Середня величина періоду  $d$  ближнього упорядкування фрагментів основних макроланцюгів ПЕІ, при розміщенні у просторі, становить 0,44 нм, а їхніх бокових відгалужень – близько 0,60 нм.

При введенні 0,09, а потім і 0,16 мольних часток слабого катіонного поліелектроліту (0,91 і 0,84 мольних часток сильного аніонного поліелектроліту) у склад ПЕК рентгенівська дифрактограма зразків цих ПЕК залишається подібною до дифрактограми вихідного зразка NaКМЦ (рис. 1, криві 1–3). Однак кутові положення обох аморфних гало на рентгенівських дифрактограмах

цих зразків ПЕК дещо відрізняються від положення аморфних гало на дифрактограмі вихідного зразка NaKMЦ і становлять  $2\theta_m \approx 10,0$  і  $20,7^\circ$ . Слід відмітити, що кутове положення ( $2\theta_m \approx 20,7^\circ$ ) більш інтенсивного аморфного гало на дифрактограмах зразків ПЕК залишається незмінним за всіх концентрацій ПЕІ і NaKMЦ у складі ПЕК першого типу (рис. 1). За більш високої концентрації ПЕІ (мольна частка цього слабкого катіонного поліелектроліту становить 0,28 і 0,49) рентгенівські дифрактограми відрізняються від дифрактограм вихідних сильного аніонного і слабкого катіонного поліелектролітів, зокрема відсутністю прояву менш інтенсивного аморфного гало (криві 1, 4, 5, 7). Ймовірно, це є наслідком максимальної інтенсивності процесу комплексоутворення протилежно заряджених поліелектролітів змішаної іонної сили.

Для того, щоб показати наскільки відрізняються експериментальні рентгенівські дифрактограми цих двох зразків ПЕК, мольна частка ПЕІ у складі яких становить 0,28 і 0,49, від механічної суміші NaKMЦ і ПЕІ цього ж мольного складу, розраховали рентгенівські дифрактограми в припущенні адитивних внесків цих поліелектролітів у дифракційну картину:

$$I_{add} = \varphi_1 I_1 + \varphi_2 I_2,$$

де  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  і  $I_1$ ,  $I_2$  – мольна частка та інтенсивність розсіяння рентгенівських променів сильного аніонного і слабкого катіонного поліелектролітів у їх суміші ( $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ ). Як видно (рис. 1), існує істотна відмінність експериментальних (криві 4, 5) і розрахованих за адитивною схемою (криві 3', 4') рентгенівських дифрактограм. Це вказує на наявність у об'ємі ПЕК інтенсивних інтермолекулярних кулонівських взаємодій між протилежно зарядженими поліелектролітами змішаної іонної сили.

Відсутня також подібність кутового положення та

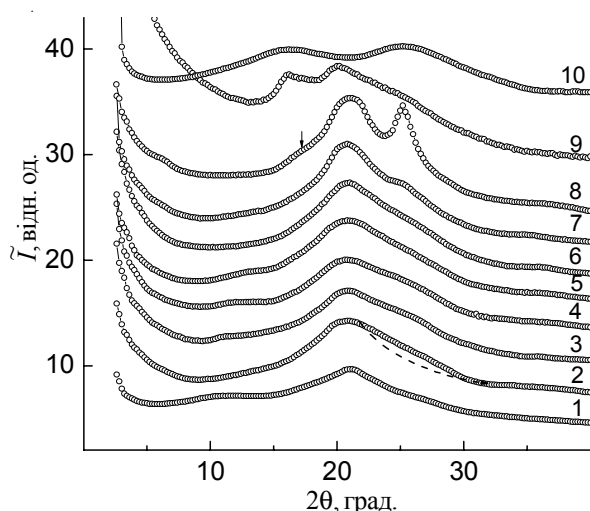


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків NaKMЦ (1) і PEICl (10) та ПЕК на їх основі, у складі яких мольна частка сильного катіонного поліелектроліту становила: 0,11 (2); 0,20 (3); 0,33 (4); 0,50 (5); 0,67 (6); 0,80 (7); 0,89 (8) і 0,92 (9)

кутової напівширини аморфного гало ( $2\theta_m \approx 20,7^\circ$ ) рентгенівської дифрактограми зразка ПЕК, у складі якого мольна частка ПЕІ становить 0,67 (мольна частка NaKMЦ становить 0,33), та відповідних характеристик дифрактограми вихідного зразка ПЕІ (криві 6, 7). Це є наслідком інтенсивної кулонівської взаємодії між протилежно зарядженими поліелектролітами в об'ємі ПЕК, основу якого становить слабкий катіонний поліелектроліт.

Зовсім інший тип аморфної структури притаманний поліелектролітним комплексам на основі сильних аніонного (NaKMЦ) і катіонного (PEICl) поліелектролітів. Так, при проведенні аналізу рентгенівських дифрактограм (рис. 2) сильних протилежно заряджених поліелектролітів у вихідному стані (NaKMЦ і PEICl) виявлено, що вони мають аморфну структуру. Особливості аморфної структури сильного аніонного поліелектроліту NaKMЦ (крива 1) описана вище, тоді як аморфна структура сильного катіонного поліелектроліту – PEICl має істотні відмінності від аморфної структури слабкого катіонного поліелектроліту ПЕІ (рис. 1, 2). Зокрема, на рентгенівській дифрактограмі PEICl має місце прояв двох дифракційних максимумів дифузного типу однакової інтенсивності за  $2\theta_m \approx 16,2$  і  $25,2^\circ$  (рис. 2, крива 10), на відміну від дифрактограми ПЕІ: практично непомітного меншої інтенсивності ( $2\theta_m \sim 16,2^\circ$ ) та інтенсивного ( $2\theta_m \approx 20,0^\circ$ ) аморфних гало (рис. 1, крива 7). Кутове положення дифракційного максимуму за  $2\theta_m \approx 16,2^\circ$  на дифрактограмі сильного і слабкого катіонних поліелектролітів однаково, хоча інтенсивність їх істотно відрізняється. Зміна кутового положення інтенсивного аморфного гало на дифрактограмі ПЕІ із  $2\theta_m \approx 20,0^\circ$  до  $2\theta_m \approx 25,2^\circ$  на дифрактограмі PEICl є наслідком існування міжмолекулярних кулонівських взаємодій за участю іонних груп типу  $>N^+(H_2) - Cl$  і  $-N^-(H_2) - Cl$ , що розташовані в основних макроланцюгах і їхніх бічних відгалуженнях сильного катіонного поліелектроліту. Саме завдяки існуванню цих взаємодій зросла інтенсивність ледве помітного дифракційного максимуму за  $2\theta_m \sim 16,2^\circ$  на дифрактограмі ПЕІ (рис. 1) до інтенсивності дифракційного максимуму за  $2\theta_m \approx 25,2^\circ$  на дифрактограмі PEICl (рис. 2, крива 10).

Із аналізу рентгенівських дифрактограм ПЕК (рис. 2), у складі яких мольна частка сильного катіонного поліелектроліту зростає від 0,11 до 0,92, впливає, що в результаті кооперативних кулонівських взаємодій за участі інтермолекулярних іонних груп NaKMЦ і PEICl відсутні прояви особливостей аморфної структури вихідних поліелектролітів і навіть утворення аморфно-кристалічної структури ПЕК за домінуючого вмісту PEICl у їх складі. Так, коли мольна частка PEICl становить 0,11 у складі ПЕК (відповідно мольна частка NaKMЦ рівна 0,89) на дифрактограмі ПЕК відсутнє малоінтенсивне аморфне гало за  $2\theta_m \approx 10,8^\circ$  (рис. 2, крива 2), яке має прояв на дифрактограмі Na-KMЦ (крива 1). Крім цього, має місце зростання інтенсивності в інтервалі кутів

розсіяння ( $2\theta$ ) від  $10,8$  до  $15,6^\circ$  (рис. 2, крива 2), а також зміна форми і кутового положення інтенсивного аморфного гало від  $2\theta_m \approx 21,0^\circ$  на дифрактограмі NaKMЦ, до  $2\theta_m \approx 20,7^\circ$  на дифрактограмі ПЕК. Такі величини кутового положення і форми основного за інтенсивністю аморфного гало є на дифрактограмах ПЕК, у складі яких мольна частка ПЕІСІ змінюється від  $0,11$  до  $0,20$  (рис. 2, криві 2–7). Однак мають місце також інші структурні зміни в об'ємі ПЕК при послідовному збільшенні у їх складі мольної частки ПЕІСІ і зменшенні на відповідну величину мольної частки NaKMЦ. Зокрема на дифрактограмі ПЕК, у складі якого мольна частка ПЕІСІ становить  $0,20$ , має місце прояв малоінтенсивного дифракційного максимуму за  $2\theta_m \approx 11,0^\circ$  (рис. 2, крива 3), кутове положення якого поступово змінюється до  $11,8^\circ$  (крива 4) і  $13,0^\circ$  (крива 5) по мірі зростання мольної частки сильного катіонного поліелектроліту до  $0,33$  і  $0,50$  відповідно. Однак при подальшому зростанні мольної частки ПЕІСІ до  $0,67$ ;  $0,80$  і  $0,89$  (і зменшенні на відповідну величину NaKMЦ) у складі ПЕК відсутній прояв цього малоінтенсивного аморфного гало (криві 6–9).

Важливо те, що на рентгенівській дифрактограмі зразка ПЕК, у складі якого мольна частка ПЕІСІ становить  $0,20$ , має місце прояв, поряд із основним за інтенсивністю аморфним гало ( $2\theta_m \approx 20,7^\circ$ ), малоінтенсивного дифракційного максимуму дифузного типу за  $2\theta_m \approx 26,5^\circ$ , існування якого добре видно після виділення пунктиром спадної частини інтенсивного аморфного гало (рис. 2, крива 2). Кутове положення малоінтенсивного аморфного гало поступово змінюється (при незмінній формі), по мірі зростання мольної частки ПЕІСІ від  $0,20$  до  $0,67$ , а за мольної частки сильного катіонного поліелектроліту, рівної  $0,80$ , має місце прояв дифракційного максимуму дискретного типу ( $2\theta_m = 25,2^\circ$ ) на дифрактограмі ПЕК (рис. 2, крива 7). Прояв дискретного дифракційного максимуму на дифрактограмі ПЕК характеризує його структуру як аморфно-кристалічну, але низька інтенсивність вказаного дифракційного максимуму утруднює визначення розміру кристалітів. Однак при зростанні мольної частки ПЕІСІ до  $0,89$  (зменшенні мольної частки NaKMЦ до  $0,11$ ) на дифрактограмі ПЕК спостерігається прояв інтенсивного аморфного гало ( $2\theta_m \approx 20,8^\circ$ ), дифракційного максимуму дискретного типу ( $2\theta_m = 25,2^\circ$ ) такої ж інтенсивності та малопомітний дифракційний максимум невизначеного типу за  $2\theta_m \sim 17,2^\circ$  (на кривій  $\delta$  вказаний стрілкою).

Оцінка відносного рівня кристалічності зразка ПЕК, у складі якого мольна частка ПЕІСІ становить  $0,89$ , проведена за методом Метьюза [10]:

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

де:  $Q_{кр}$  – площа дифракційних максимумів, які характеризують кристалічну структуру;  $(Q_{кр} + Q_{ам})$  – площа всієї дифрактограми в інтервалі кутів розсіяння ( $2\theta$ ) від  $13,0$  до  $34,5^\circ$ , в якому має прояв аморфно-кристалічна структура зразка ПЕК, показала, що величина  $X_{кр} \approx 21\%$ .

Крім цього, була проведена оцінка також і розміру ( $L$ ) кристалітів в об'ємі зразка ПЕК такого складу за методом Шеррера [9, 10]:

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

де:  $K$  – стала, яка пов'язана з формою кристалітів (при невідомій формі кристалітів  $K=0,89$ );  $\beta$  – кутова напівширина дифракційного максимуму за  $2\theta_m = 25,2^\circ$ . Розрахунки величини  $L$  показали, що ефективний розмір кристалітів, наявних у об'ємі ПЕК, у складі якого мольна частка ПЕІСІ рівна  $0,89$ , становить близько  $5,1$  нм.

Зовсім іншу аморфно-кристалічну структуру має зразок ПЕК, у складі якого мольна частка ПЕІСІ становить  $0,92$ , при цьому на його дифрактограмі має місце прояв (на фоні уявного аморфного гало з вершиною за  $2\theta_m \sim 20,8^\circ$ ) двох дифракційних максимумів дискретного типу за  $2\theta_m \approx 16,1$  і  $20,0^\circ$  і малоінтенсивного максимуму за  $2\theta_m \sim 25,2^\circ$  (рис. 2, крива 9).

Виявлені особливості аморфної структури зразків ПЕК першого типу (на основі NaKMЦ і ПЕІ) і аморфно-кристалічної структури ПЕК другого типу (на основі NaKMЦ і ПЕІСІ) є підставою для проведення досліджень гетерогенної структури нанорозмірного типу цих полімерних систем.

Так, попередньо проведені методом малокутової рентгенографії дослідження структури вихідних зразків NaKMЦ і ПЕІ показали, що в об'ємі цих поліелектролітів контраст електронної густини  $\Delta\rho \approx 0$ , тобто ці поліелектроліти структурно однорідні (гомогенні). Разом з тим, при проведенні аналізу профілів інтенсивності малокутового розсіяння рентгенівських променів зразків ПЕК на основі цих поліелектролітів, зображених, в одному випадку, у вигляді залежності  $I$  від  $q$  (рис. 3а), а в іншому – у вигляді графіка Руланда [11, 12]  $s^3I$  від  $s^3$  (рис. 3б), виявили, що всі зразки ПЕК першого типу мають гетерогенну структуру ( $\Delta\rho \neq 0$ ). Вказані символи означають:  $I$  – інтенсивність розсіяння рентгенівських променів при щільній колімації первинного пучка випромінювання, а  $s$  і  $q$  – пряме і наведене значення хвильового вектора у просторі зворотної ґратки, при цьому  $s = \lambda^{-1}2\sin\theta$ , а  $q = 2\pi s$ . При співставленні профілів інтенсивності малокутового розсіяння рентгенівських променів зразків ПЕК першого типу, по мірі збільшення у їх складі мольної частки ПЕІ від  $0,09$  до  $0,67$  (зменшення на відповідну величину NaKMЦ) виявили, що концентраційна залежність їхньої інтенсивності має екстремальний характер із максимальним її виявом (величиною  $\Delta\rho$ ), коли мольна частка ПЕІ у складі ПЕК становить  $0,16$ . Відсутність інтерференційного максимуму на профілях інтенсивності зразків ПЕК на основі слабого катіонного поліелектроліту (ПЕІ) свідчить про неупорядковане розміщення областей гетерогенності в об'ємі зразків ПЕК цього типу (рис. 3а). При подальшому зростанні мольної частки ПЕІ від  $0,16$  до  $0,67$  у складі ПЕК має місце поступове зменшення інтенсивності профілів розсіяння, а, відповідно, і контрасту електронної густини  $\Delta\rho$  ( $\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$ , а  $\rho$ ,  $\langle\rho\rangle$  – локальне і

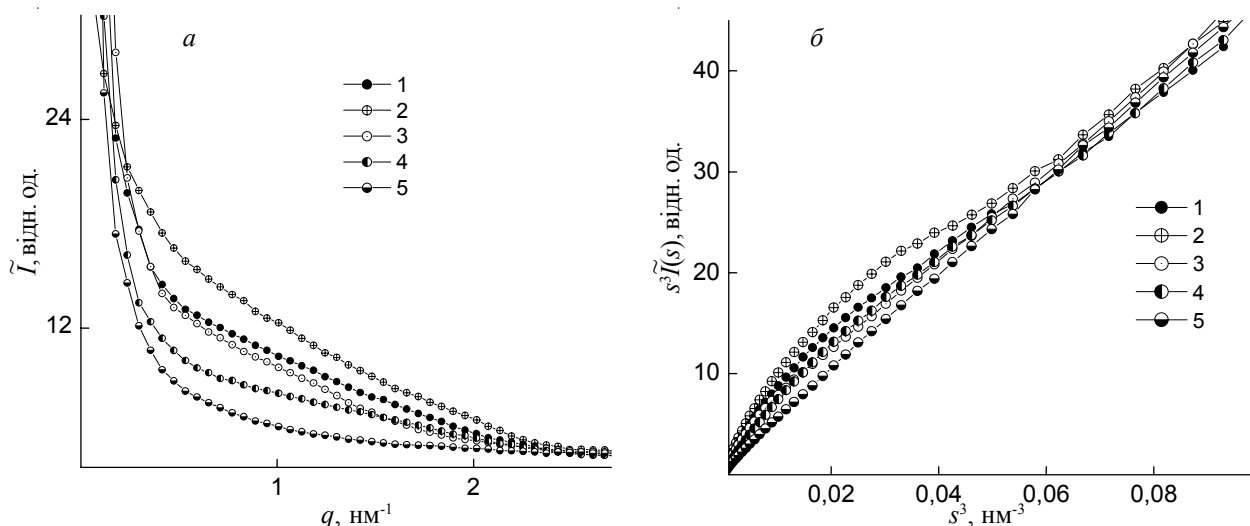


Рис. 3. Профілі інтенсивності малокутового розсіяння рентгенівських променів зразків ПЕК, у складі яких мольна частка ПЕІ становила: 0,09 (1); 0,16 (2); 0,28 (3); 0,49 (4) і 0,67 (5)

середнє значення у двофазовій системі) в об'ємі ПЕК (рис. 3а, криві 2–5).

Для проведення оцінки ефективного розміру областей гетерогенності, існуючих в об'ємі зразків ПЕК на основі NaКМЦ і ПЕІ, провели визначення за методом Руланда [11, 12] такого структурного параметра як діапазон гетерогенності  $l_p$  ("range of inhomogeneity" [11]). Цей структурний параметр безпосередньо пов'язаний із середнім діаметром областей гетерогенності у двофазовій системі ( $\langle l_1 \rangle$  і  $\langle l_2 \rangle$ ):

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

при цьому  $\phi_1 + \phi_2 = 1$ . Встановлено, що величина структурного параметра  $l_p$  екстремально зростає по мірі збільшення вмісту слабкого катіонного поліелектроліту в складі ПЕК, досягши максимальної величини  $\approx 6,3$  нм, коли мольна частка ПЕІ становить 0,16 і 0,28.

Перш ніж приступити до опису результатів досліджень гетерогенної структури ПЕК другого типу на основі сильного катіонного поліелектроліту, слід відмітити, що аніони (Cl<sup>-</sup>) іонних груп ПЕІСІ сильно послаблюють первинний пучок CuK $\alpha$ -випромінювання. Саме це не дало змоги дослідити наявність гетерогенної структури в об'ємі вихідного зразка ПЕІСІ методом малокутової рентгенографії. Разом з тим, при проведенні аналізу профілів інтенсивності малокутового розсіяння рентгенівських променів зразків ПЕК, наведених у вигляді графіків залежності  $I$  від  $q$  (рис. 4) та графіків Руланда (в тексті статті не наведені), виявлено, що в об'ємі усіх зразків ПЕК існує гетерогенна структура нанорозмірного типу ( $\Delta\rho \neq 0$ ). Як показали розрахунки, в об'ємі зразків ПЕК наявні принаймні два типи областей гетерогенності нанорозмірного типу, які відрізняються величиною  $\rho$ . При співставленні профілів інтенсивності зразків ПЕК, у складі яких мольна частка ПЕІСІ змінюється від 0,33 до 0,89, має місце висока інтенсивність розсіяння в інтервалі значень  $q$  від 0,12 до 0,33 нм<sup>-1</sup>, що є ознакою

наявності в об'ємі цих ПЕК значних за величиною областей гетерогенності. Однак відсутність прояву інтерференційного максимуму на профілях інтенсив-

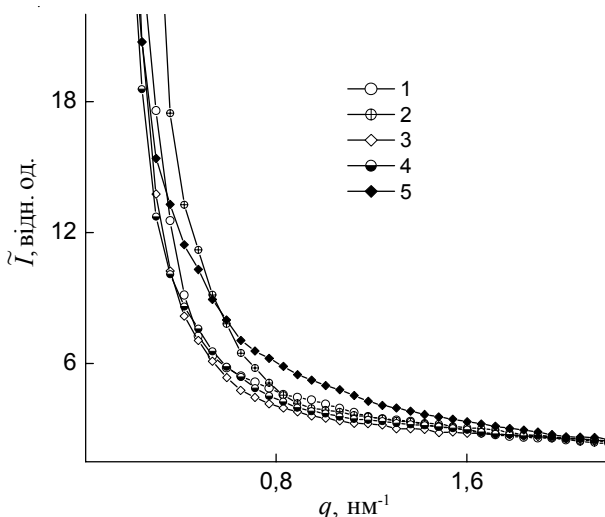


Рис. 4. Профілі інтенсивності малокутового розсіяння рентгенівських променів зразків ПЕК на основі Na-КМЦ і ПЕІСІ, у складі яких мольна частка ПЕІСІ становила: 0,33 (1); 0,50 (2); 0,67 (3); 0,80 (4) і 0,89 (5)

Таблиця. Розмір областей гетерогенності в об'ємі зразків ПЕК на основі сильних аніонного і катіонного поліелектролітів

Мольна частка сильних поліелектролітів у складі ПЕК		$l_p$ , нм
NaКМЦ	ПЕІСІ	
0,67	0,33	13,0
0,50	0,50	47,5/7,3
0,33	0,67	47,5/10,5
0,20	0,80	38,3/11,5
0,11	0,89	13,0

ності зразків ПЕК другого типу свідчить, що розміщення в їх об'ємі областей гетерогенності стохастичне (рис. 4).

Так, проведена за методом Руланда [11, 12] оцінка ефективного розміру областей гетерогенності  $l_p$ , існуючих у об'ємі зразків ПЕК на основі сильних аніонного і катіонного поліелектролітів, виявила, що при збільшенні мольної частки ПЕІСІ у складі ПЕК від 0,50 до 0,80, тобто в околі стехіометричного складу ПЕК, мають місце області гетерогенності двох істотно різних масштабних рівнів (таблиця). Якщо по мірі зростання вмісту сильного катіонного поліелектроліту у складі ПЕК розмір менших за величиною областей гетерогенності змінюється екстремально, досягаючи мінімального значення за еквімолярного співвідношення NaKMЦ і ПЕІСІ, то розмір більших за величиною областей гетерогенності змінюється мало (таблиця).

#### Висновки.

Отже, методами широко- і малокутового розсіяння

рентгенівських променів показано, що в сумішах сильного аніонного і слабого катіонного поліелектролітів утворюються ПЕК у всьому інтервалі концентрацій ПЕІ у їх складі. Показано, що аморфна структура зразків ПЕК першого типу відрізняється від структури вихідних протилежно заряджених поліелектролітів змішаної іонної сили. Встановлено існування екстремального характеру зміни гетерогенної структури ПЕК, що проявляється максимальною величиною ефективного розміру областей гетерогенності, коли мольна частка ПЕІ у їх складі становить 0,16 і 0,28. Дослідження також показали, що в осадах малоконцентрованих водних розчинів NaKMЦ і ПЕІСІ утворюються ПЕК, аморфна і аморфно-кристалічна та гетерогенна структура яких змінюється екстремально в околі стехіометричного складу сильних аніонного і катіонного поліелектролітів у складі зразків ПЕК другого типу.

## Література

1. Ageev E.P., Kotova C.L., Skorikova E.E., Zezin A.B. Pervaporation membranes based on polyelectrolyte complexes of chitosane and polyacrylate acid. Visokomolekulare Soedinenie. Part.A, 1996, **38**, no 2: 323–329 (in Russia).
2. Dinu I.A., Mihai M., Dragan E.S. Comparative study on the formation and flocculation properties of polyelectrolyte complex dispersions based on synthetic and natural polycations. Chem. Eng. J., 2010, **160**, no 1: 115–121.
3. Kabanov V.A. Polyelectrolyte complexes in solution and in condensed state. Progress of chemistry, 2005, **74**, no 1: 5–23 (in Russia).
4. Petzold G., Nebel A., Buchhammer H.-M., Lunkwitz K. Preparation and characterization of different polyelectrolyte complexes and their application as flocculants. Coll. Polym. Sci., 1998, **276**, no 2: 125–130.
5. Schlenoff I.B. Charge balance and transport in polyelectrolyte multilayers. In book: Multilayer thin films. Chapter 4. G. Deher, J.B. Schlenoff (Eds.), Weinheim: Wiley–VCH, 2003: 99–132. ISBN: 3-527-30440-1
6. Zezin A.B., Rogacheva V.B. Polyelectrolyte complexes. Chapter 1. In book: Progress of chemistry and of physics of polymers. Eds. A.A. Berlins and V.A. Kabanovs. Moscow: Chemistry, 1977: 3–30 (in Russia).
7. Kabanov V.A. Fundamentals of polyelectrolyte complex in solution and the bulk. In book: Multilayer thin films. Chapter 2. G. Deher, J.B. Schlenoff (Eds.). Weinheim: Wiley, VCH, 2003: 47–86. ISBN: 3-527-30440-1
8. Conzatti G., Fancon D., Castel M., Cavalle S., Tourette A. Alginate/chitosan polyelectrolyte complexes: a comparative study of the influence of drying step on physicochemical properties. Carbohydr. Polym. 2017. **172**, no 9: 142–151.
9. Guinier A. X-ray diffraction: In crystals, imperfect crystals and amorphous bodies. USA: Freeman W.H. and Company, 1963.
10. Martinov B.A., Vilechganina K.A. X-ray analysis of polymers. Leningrad: Chemistry, 1972. (in Russia)
11. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law. J. Appl. Cryst., 1971, **4**, no 1: 70–73.
12. Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren. Kolloid Z. – Z. Polymere, 1971, **247**, Heft 1-2: 835–843.

Надійшла до редакції 21 березня 2018 р.

## Рентгенографическое исследование влияния ионной силы катионного полиэлектролита на структуру полиэлектролитных комплексов

*В.И. Штомпель<sup>1</sup>, В.Л. Демченко<sup>1</sup>, В.О. Овсянкина<sup>2</sup>, С.В. Рябов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

<sup>2</sup>Национальный технический университет (КПИ) имени И. Сикорского

37, пр. Победы, Киев, 03056, Украина

*Методами широко- и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исследована структура двух типов полиэлектролитных комплексов на основе Na-соли карбоксиметилцеллюлозы и слабого (полиэтиленimina) или сильного (полиэтилениминохлорида) катионных полиэлектролитов. Установлено, что полиэлектролитные комплексы на основе слабого катионного полиэлектролита имеют аморфную структуру, а на основе сильного – аморфно-кристаллическую, но лишь при доминирующем содержании катионного полиэлектролита. Показано, что независимо от ионной силы катионного полиэлектролита, полиэлектролитные комплексы имеют гетерогенную структуру наноразмерного типа с неупорядоченным размещением в пространстве областей гетерогенности, размер которых существенно больше в случае сильного катионного полиэлектролита.*

**Ключевые слова:** полиэтиленимин, карбоксиметилцеллюлоза, полиэлектролит, ионная сила, структура, гетерогенности, полиэлектролитный комплекс.

## X-ray investigation of influence ionic force cationic polyelectrolyte on sructure organization of polyelectrolyte complexes

*V.I. Shtompel<sup>1</sup>, V.L. Demchenko<sup>1</sup>, V.O. Ovsyankina<sup>2</sup>, S.V. Riabov<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Macromoleculare Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

<sup>2</sup>Sikorsky Nationale Technical University (KPI)

37, Victory avenue, Kyiv, 03056, Ukraine

*At present ample quantity publicated of papers on forming and physicochemical propetties of polyelectrolyte complexes free occurence on account of their considerable practical aplication. This polymer systems, as is well known, based on opposite charged polyelectrolytes. However structural organisation of polyelectrolyte complexes practically non vere investigated.*

*At present ample quantity publicated of papers on forming and physicochemical propetties of polyelectrolyte complexes free occurence on account of their considerable practical aplication. This polymer systems, as is well known, based on opposite charged polyelectrolytes. However structural organisation of polyelectrolyte complexes practically non vere investigated.*

*In this connexion, on this work structural organisation two type of polyelectrolyte complexes based on Na-salt of carboxymethyl cellulose and polyethyleneimine or hydrohlouride polyethyleneimine was investigated. Using weide- and small x-ray scattering two type polyelectrolyte complexes based on carboxymethylcellulose and cationic polyelectrolytes with differently ionic force was investigated. It was established that sample polyelectrolyte complexes based weak ionic force cationic polyelectrolyte have amorphous structure whereas based on big ionic force cationic polyelectrolyte have amorphouse-crystalline structure. Was shown that all polyelectrolyte complexes have structure heterogeneity nanoscale type with distribution their region of heterogeneity chaotically on space. The polyelectrolyte complexes with big ionic force of cationic polyelectrolyte have area of heterogeneity bigger in comparison with similar polymer systems based on cationic polyelectrolyte with small ionic force.*

**Keywords:** polyethilenimine, carboxymethylcellulose, wide- and small x-ray scattering, polyelectrolyte, polyelectrolyte complex, ionic force, structure, geterogenouse