

УДК 541(64+49+183)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗОЛЕЙ ПОЛИКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ С КВАТЕРНИЗОВАННЫМИ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНАМИ

*Ермакова Л.Н., Фролов Ю.Г., Касаинин В.А.,
Зезин А.Б., Кабанов В.А.*

Рассмотрено взаимодействие золей поликремневой кислоты (ПКК) с фракциями поли-N-этил-4-винилпиридинийбромида (Q-ПВП) в разбавленных водных растворах. Показано, что в слабощелочных и нейтральных средах ($7 \leq \text{pH} \leq 9$) все исследованные фракции Q-ПВП образуют с золем ПКК нерастворимые поликомплексы, в то время как в кислых средах ($\text{pH} 3$) растворимость поликомплексов зависит от молекулярной массы поликатиона. Изучены составы образующихся поликомплексов и характер изменения этих составов в зависимости от pH среды. Методом потенциометрического титрования установлено, что взаимодействие между Q-ПВП и золем ПКК носит электростатический характер, причем количество солевых связей, образованных четвертичными атомами азота Q-ПВП и ионизованными силанольными группами золя ПКК, увеличивается с ростом pH . Рассчитана зависимость глубины превращения в межмакромолекулярной реакции Q-ПВП — золь ПКК для различных фракций поликатиона от pH среды. Предложены и обсуждены схемы равновесий реакций ассоциации поликатиона и частиц золя ПКК, приводящих к возникновению частиц поликомплексов.

Изучение взаимодействия золей поликремневой кислоты с полимерными катионами представляет интерес в первую очередь с точки зрения понимания процессов, происходящих при адсорбции макромолекул на межфазных границах. Исследования подобного рода важны также в прикладном отношении, поскольку тесно связаны с такими явлениями, как флокуляция и стабилизация коллоидов, рассматриваемыми в рамках теории устойчивости коллоидных систем. С другой стороны, поскольку сами золи поликремневой кислоты являются слабыми полимерными кислотами, проблемы их взаимодействия с полимерными катионами имеют непосредственное отношение к новой области химии высокомолекулярных соединений — химии межмакромолекулярных реакций [1, 2]. До сих пор в литературе подробно обсуждают главным образом реакции между химически комплементарными линейными макромолекулами, в то время как взаимодействие между коллоидными частицами и линейными макромолекулами с этой точки зрения практически не рассмотрено.

Данная работа посвящена исследованию взаимодействия золей поликремневой кислоты (ПКК) с фракциями поли-N-этил-4-винилпиридинийбромида (Q-ПВП) с позиции межмакромолекулярных реакций.

Синтез и фракционирование поли-4-винилпиридина (ПВП) проводили, используя методы, описанные в работе [3]. Кватерниацию фракций ПВП бромистым этилом осуществляли в метаноле при 60° в запаянных ампулах в атмосфере аргона. Среднюю степень кватерниации в определяли методом ИК-спектроскопии по соотношению интенсивности полос поглощения некватернизованных (1600 см^{-1}) и кватернизованных (1640 см^{-1}) пиридиниевых звеньев. Синтез низкомолекулярных фракций поли-N-этил-4-винилпиридинийбромида проводили по методу, описанному в работе [4]. Характеристики использованных в работе фракций полимера приведены в табл. 1.

Золь поликремневой кислоты готовили гидролизом силиката натрия по методу, описанному в работе [5]. Для стабилизации коллоидных растворов ПКК в них вводили 0,018 г-экв/л NaOH. Радиус частиц золя рассчитывали из значения его молекулярной массы, измеренной методом светорассеяния

$$R = \sqrt[3]{\frac{3M}{4\pi\rho N_A}}, \quad (1)$$

где M — молекулярная масса золя ПКК; N_A — число Авогадро; ρ — плотность частиц золя ПКК, которую принимали равной $\sim 2,2$ г/см³ [6]. В работе был использован золь ПКК с радиусом частиц 5,6 нм и $M_w = 9,9 \cdot 10^5$.

Светорассеяние измеряли на автоматическом фотометре рассеянного света типа «CPG-21» фирмы «Shimadzu» (Япония) в неполяризованном свете с длинами волн $\lambda = 436$ и 546 нм, в интервале углов 30° — 150° при $20 \pm 1^\circ$. Обеспыливание растворов проводили посредством фильтрования через стеклянные фильтры со средним диаметром пор 1,35 мкм или через мембранные фильтры «сынпор» (ЧССР) со средним

Таблица 1
Характеристики используемых полимеров

Образец	Степень полимеризации \overline{P}_{wQ} -ПВП	Степень кватернизации β , %
Q-ПВП-1	60	100
Q-ПВП-2	2500	100
Q-ПВП-3	3500	100

диаметром пор 0,4 мкм. Инкремент показателя преломления определяли на дифференциальном рефрактометре типа «DR-48» фирмы «Shimadzu» (Япония) при $\lambda = 436$ и 546 нм.

Седиментационные исследования проводили на аналитической ультрацентрифуге «Spinco-E» при $20 \pm 1^\circ$, измеряя либо градиент показателя преломления, либо оптическую плотность раствора в седиментационной ячейке. Градиент показателя преломления регистрировали с помощью оптической системы Фильпата — Свенсона с фазовой пластинкой. Скорость вращения ротора составляла 56 000 об/мин. Определение оптической плотности растворов в процессе седиментации осуществляли при $\lambda = 265$ нм. Скорость вращения ротора составляла 17 000 об/мин. Концентрации Q-ПВП в растворах определяли, измеряя оптическую плотность растворов при $\lambda = 257$ нм на приборе «Specord UV-VIS» (ГДР), используя кюветы с толщиной поглощающего слоя 1,0 см. Для определения концентрации золя в растворах использовали объемный метод, основанный на титровании растворов золей ПКК соляной кислотой в присутствии фтористого натрия [7]. Изучение реакций между Q-ПВП и золем ПКК вели методом потенциометрического титрования на потенциометре pH-121.

В данной работе изучено взаимодействие золей поликремневой кислоты с фракциями поли-N-этил-4-винилпиридинийбромида (Q-ПВП-1, Q-ПВП-2, Q-ПВП-3) в разбавленных водных растворах в интервале $3 \leq \text{pH} \leq 9$. В этом интервале pH частицы золя ПКК ведут себя как слабые полимерные кислоты. Отрицательный заряд частиц золя ПКК возникает вследствие диссоциации силанольных групп, расположенных на их поверхности

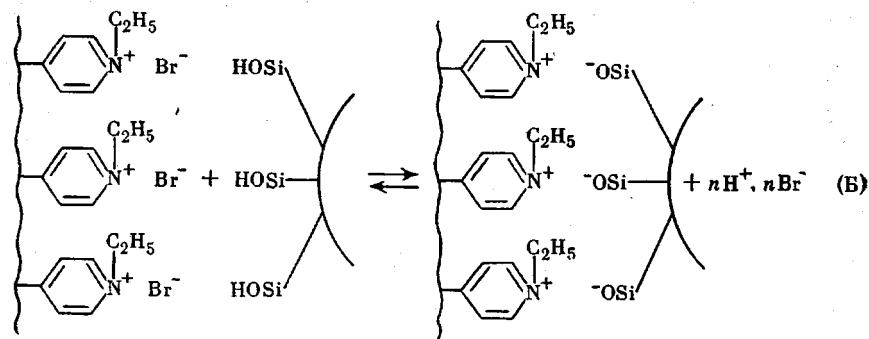


Равновесие диссоциации силанольных групп описывается аналогично диссоциации слабых полимерных кислот в терминах модифицированного уравнения Хассельбаха — Гендерсона. В указанном интервале pH степень диссоциации частиц золя ПКК α изменяется в пределах от 0,025 до 0,1, причем α рассчитывается по отношению ко всем силанольным группам на поверхности золя ПКК. Общее число силанольных групп на поверхности частиц золя находится из величины поверхности частицы и площади, приходящейся на одну силанольную группу, которая составляет $\sim 0,2$ нм² [8, 9]. Характеристическое pH_a, экстраполированное к нулевому значе-

нию степени диссоциации и к нулевому значению ионной силы раствора, для сианольных групп совпадает со значением pK_a , описывающим диссоциацию *o*-кремневой кислоты по первой ступени ($pK_{a\text{ зар}} = 9,8$) [10].

Таким образом, золи ПКК следует рассматривать как очень слабые полимерные кислоты. В отличие от линейных слабых полимерных кислот, поведение которых в межмакромолекулярных реакциях подробно изучено, золи ПКК относятся к классу пространственно сплитых полимеров. Формально частицы золя ПКК можно рассматривать как свернутые в компактные глобулы. Эти «макромолекулы», однако, не могут претерпевать конформационных превращений и существуют только в глобулярной форме, по крайней мере в условиях, в которых проведено исследование. Частицы золей ПКК можно аппроксимировать сферами, имеющими достаточно узкое распределение по размерам [11]. В действительности эти частицы являются пористыми образованиями [12], что является одной из причин разных результатов при определении размеров частиц золей ПКК различными методами. Так, методы определения среднего размера частиц золей ПКК, основанные на измерении их удельной поверхности, такие как метод потенциометрического титрования или адсорбции газов, приводят к существенно заниженным значениям размеров частиц по сравнению с методами измерения массы частиц золей ПКК, например методом рассеяния света. Радиус частиц использованного в данной работе золя ПКК, определенный методом потенциометрического титрования, составляет $R \approx 3,5$ нм, а определенный методом светорассеяния — 5,6 нм. Можно думать, что поры малого размера недоступны для поликатиона, и, следовательно, их поверхность должна быть исключена из дальнейшего рассмотрения. В связи с этим в дальнейшем частицы золей ПКК аппроксимировали сферами и полагали, что в реакцию с ионогенными группами поликатиона вступают лишь сианольные группы, расположенные на поверхности сфер. Поэтому в дальнейших расчетах нами использована величина радиуса частиц золя ПКК, полученная из данных светорассеяния, т. е. $R=5,6$ нм.

Взаимодействие частиц золя ПКК с поликатионами рассмотрено с позиций химического равновесия, описывающего реакцию, приводящую к образованию солевых связей между ионизованными сианольными группами и четвертичными атомами азота пиридиниевого цикла



Для изучения реакций Q-ПВП – золь ПКК применяли метод потенциометрического титрования в том виде, в каком он был использован ранее для исследования реакций между линейными синтетическими полизэлектролитами [1]. При титровании золей ПКК и их смесей с Q-ПВП необходимо сохранять постоянными начальные значения pH и ионной силы растворов золей ПКК и их смесей с Q-ПВП, чтобы избежать значительных ошибок в определении глубины превращения в реакции Q-ПВП – золь ПКК. На рис. 1 приведены кривые потенциометрического титрования золя ПКК (кривая I) и смесей золя ПКК с различными фракциями

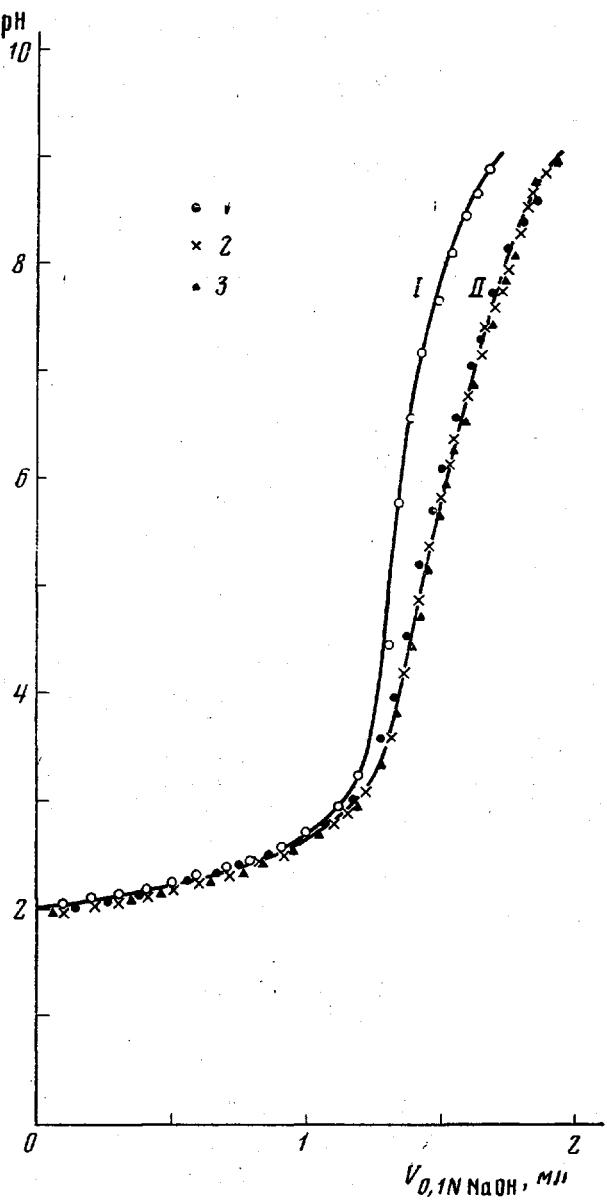


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования золя ПКК и смесей золя ПКК с различными фракциями Q-ПВП для состава смеси $Z=5,5$: I — золь ПКК; II: 1 — Q-ПВП-1; 2 — Q-ПВП-2; 3 — Q-ПВП-3; концентрация золя ПКК в смеси 0,73 вес.%. Концентрация Q-ПВП 0,0025 осново-моль/л

Q-ПВП (кривая II) одного и того же состава $Z=[\text{SiOH}]/[\text{N}^+]=5,5$. Под составом смеси Z будем понимать отношение общего числа силанольных групп, расположенных на поверхности сферических частиц золя ПКК, к числу ионогенных групп полимера, введенного в реакцию. Из рис. 1 видно, что кривые титрования смесей Q-ПВП — золь ПКК смешены вправо относительно кривой титрования золя ПКК. В то же время видно, что кривые потенциометрического титрования смесей Q-ПВП — золь ПКК совпадают для разных фракций Q-ПВП. Различие кривых потенциометрического титрования золей ПКК и их смесей с поликатионом однозначно свидетельствует о том, что взаимодействие Q-ПВП — золь ПКК имеет

электростатическую природу и действительно может быть представлено схемой Б.

Для количественного описания взаимодействия полимер – золь и создания представлений о строении образующихся поликомплексов приведенных выше данных недостаточно, для этого необходимо знание глубины превращения непосредственно в частицах поликомплексов. Поэтому нами были изучены составы образующихся поликомплексов и характер изменения их состава в зависимости от pH среды. Состав поликомплекса

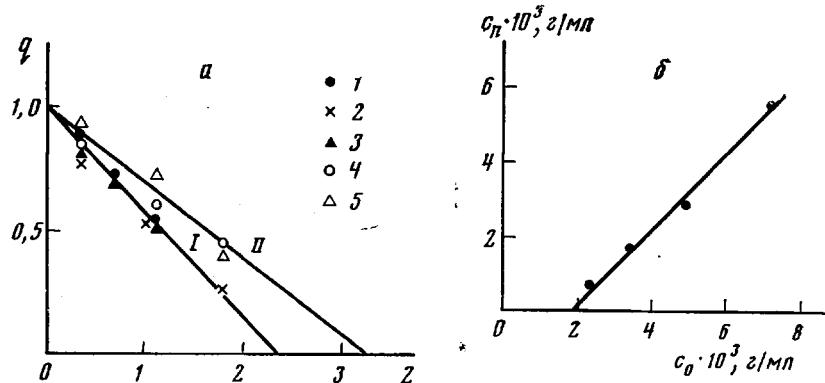


Рис. 2. Зависимость доли свободного Q-ПВП q от состава смеси Z в нейтральной и щелочной средах (а) и зависимость концентрации золя ПКК c_n , остающегося в супернатанте, от концентрации золя c_0 , введенного в реакцию (б): а: I — pH 9,0; II — pH 7,0; фракции Q-ПВП: 1, 4 — Q-ПВП-1; 2, 5 — Q-ПВП-2; 3 — Q-ПВП-3 (б) pH 8,0. Исходная концентрация Q-ПВП 0,0005 осново-моль/л (а, б); время центрифугирования 60 (а) и 5 мин (б); скорость вращения ротора 15 000 (а) и 8000 об/мин (б)

φ характеризовали отношением числа силенольных групп в комплексной частице к числу звеньев Q-ПВП, включенного в частицу поликомплекса.

$$\varphi = \frac{[\text{SiOH}]_{\text{пп}}}{[\text{N}^+]_{\text{пп}}}, \quad (2)$$

где $[\text{SiOH}]_{\text{пп}}$ — число силенольных групп в комплексной частице; $[\text{N}^+]_{\text{пп}}$ — число звеньев Q-ПВП, включенного в частицу поликомплекса.

В слабощелочных и нейтральных средах ($7 \leq \text{pH} \leq 9$) все исследованные фракции Q-ПВП образуют с золем ПКК нерастворимые поликомплексы. Изучение составов нерастворимых поликомплексов проводили, титруя растворы Q-ПВП раствором золя ПКК при фиксированном значении pH и отделяя образующийся осадок поликомплекса на препартивной ультрацентрифуге. Далее, методами, описанными в экспериментальной части, определяли количество непрореагировавшего поликатиона и, следовательно, состав поликомплекса. На рис. 2, а приведены зависимости доли Q-ПВП, остающегося в супернатанте после отделения поликомплекса, т. е. Q-ПВП, не включенного в поликомплекс, от состава реакционной смеси Z . Из рис. 2, а видно, что в указанной области pH ($7 \leq \text{pH} \leq 9$) зависимость доли несвязанного поликатиона от состава смеси для всех исследованных фракций Q-ПВП линейна. Это свидетельствует о накоплении в осадке поликомплекса Q-ПВП — золь ПКК постоянного состава φ , не зависящего от состава смеси. Точки пересечения прямых на рис. 2, а с осью абсцисс соответствуют такому составу смеси, при котором Q-ПВП и золь ПКК количественно связываются друг с другом, образуя поликомплекс, и в растворе не остается свободных полимерных компонентов. Специальными опытами установлено, что золь ПКК также отсутствует в надосадочной жидкости. По аналогии с поликомплексами, образованны-

ми линейными полиэлектролитами, будем называть этот состав характеристическим фракцией [13]. Из рис. 2, а видно, что $\Phi_{\text{хар}}$ падает с повышением pH среды, т. е. по мере титрования смеси полиэлектролитов щелочью в осадке поликомплекса увеличивается относительное содержание поликатиона.

Нерастворимые поликомплексы характеристического состава практически не взаимодействуют с золем ПКК. Это видно из рис. 2, б, на котором в качестве примера приведена зависимость концентрации золя ПКК (г/мл), оставшегося в надосадочной жидкости после отделения по-

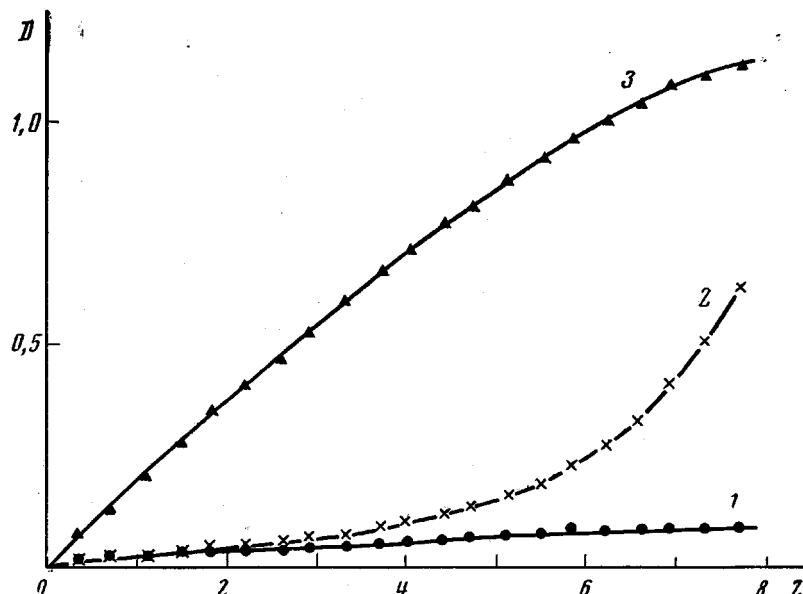


Рис. 3. Зависимости оптической плотности растворов смесей Q-ПВП — золь ПКК от состава смеси Z. Фракции Q-ПВП, №: 1 — Q-ПВП-1; 2 — Q-ПВП-2, 3 — Q-ПВП-3; pH 3,0; исходная концентрация Q-ПВП 0,0005 осново-моль/л.

ликомплекса, c_n от концентрации золя c_0 , введенного в реакционную смесь сверх количества, необходимого для образования поликомплекса характеристического состава, при pH 8. Видно, что эта зависимость линейна, и угловой коэффициент этой зависимости равен единице. Эта прямая, однако, не проходит через начало координат. Точка пересечения прямой с осью абсцисс соответствует количеству золя ПКК, способного взаимодействовать с поликомплексом характеристического состава. Состав такого поликомплекса ϕ' не сильно отличается от характеристического ($\Phi_{\text{хар}} = 2,4$; $\phi' = 3,1$). Угловой коэффициент прямой, равный единице, свидетельствует о том, что золь ПКК, вводимый в реакционную смесь сверх этого количества, не взаимодействует с частицами поликомплекса. Это обстоятельство существенно для анализа равновесия реакции образования солевых связей между Q-ПВП и золем ПКК и будет использовано при расчете глубины превращения в реакции Б.

Приведенные выше данные показывают, что поликомплексы Q-ПВП — золь ПКК могут быть охарактеризованы при заданном значении pH среды определенным составом, названным в работе характеристическим, который практически не зависит от состава реакционной смеси.

В отличие от слабощелочных и нейтральных сред в кислых средах (pH 3) фракции Q-ПВП-1 и Q-ПВП-2 образуют с золем ПКК растворимые поликомплексы. Об этом свидетельствуют данные турбидиметрического титрования, приведенные на рис. 3. Видно, что для низкомолекуляр-

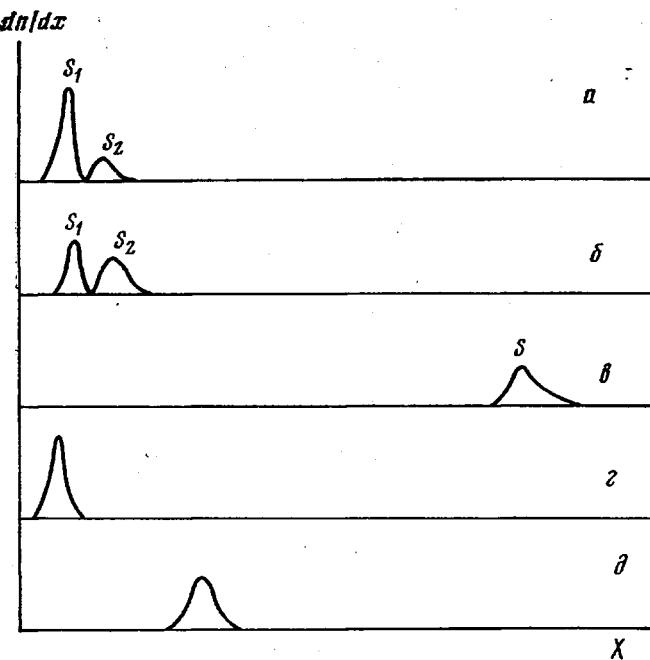


Рис. 4. Седиментограммы растворов Q-ПВП-2 (z), золя ПКК (δ) и их смесей составов $Z=0,7$ (a), $1,1$ (b) и $1,8$ (c). Концентрация Q-ПВП-2 0,016 осново-моль/л; pH 3,0; время центрифугирования 60 мин; скорости вращения ротора 15 000 (δ) и 56 000 об/мин (a—c); 20°. a: $S_1=2,5$, $S_2=4,5$ Св; б: $S_1=2,9$, $S_2=5,0$ Св; в: $S=27,2$ Св

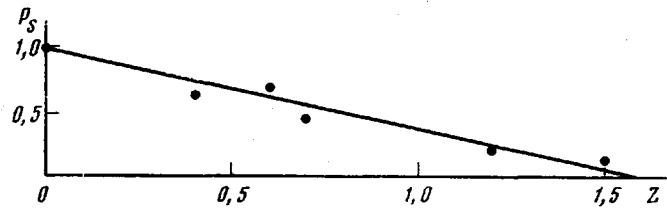


Рис. 5. Зависимость площади пика свободного Q-ПВП-2 P_s на седиментограммах растворов смеси Q-ПВП-2 — золь ПКК от состава смеси Z . Концентрация Q-ПВП-2 0,016 осново-моль/л; pH 3,0; время центрифугирования 30 мин; скорость вращения ротора 56 000 об/мин; 20°

ной фракции Q-ПВП-1 (кривая 1) в широком интервале составов смеси Q-ПВП — золь ПКК растворы остаются гомогенными. Увеличение молекулярной массы поликатиона приводит к уменьшению интервала составов смеси, в котором наблюдается образование растворимых поликомплексов.

Увеличение содержания золя приводит к возрастанию мутности системы, что указывает на образование нерастворимых поликомплексов (кривая 2). В случае же высокомолекулярной фракции Q-ПВП-3 (кривая 3) зависимость оптической плотности от состава смеси Z указывает на образование нерастворимых поликомплексов при pH 3 и любых значениях Z . Обнаруженная закономерность, по-видимому, объясняется уменьшением растворимости поликомплексов при возрастании их молекулярной массы. Очевидно, что увеличение молекулярной массы поликатиона приводит к еще более значительному возрастанию молекулярной массы частиц поликомплексов, что сопровождается ухудшением растворимости последних.

Для определения составов растворимых поликомплексов нами был использован метод скоростной седиментации. На рис. 4 приведены седиментограммы смесей Q-ПВП-2 – золь ПКК в водном растворе при pH 3, соответствующие различным составам смесей. Видно, что при $Z < 1,8$ на седиментограмме (рис. 4, а, б) обнаруживаются два пика, причем коэффициент седиментации медленно седimentирующего пика хорошо соответствует коэффициенту седиментации Q-ПВП-2 ($S=2,0$ Св), а быстро седimentирующий пик, коэффициент седиментации которого заметно выше, чем для Q-ПВП-2 и в то же время существенно ниже, чем для частиц

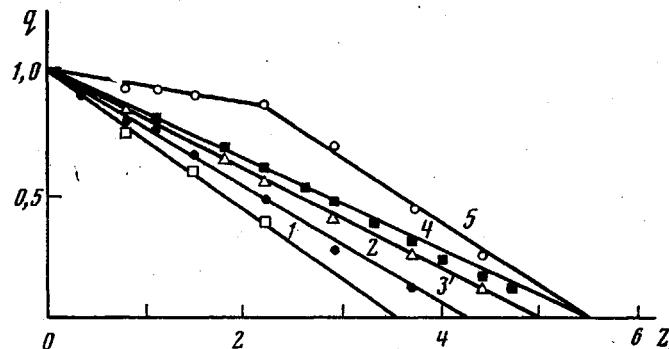


Рис. 6. Зависимость доли свободного Q-ПВП q от состава смеси Z в кислой среде: Q-ПВП-2 (1–3, 5) и Q-ПВП-3 (4). Значения pH: 1 – 6,0; 2 – 5,0; 3 – 4,0; 4, 5 – 3,0; исходная концентрация Q-ПВП 0,0005 осново-моль/л; время центрифугирования 60 мин; скорость вращения ротора 15 000 об/мин

золя ПКК ($S=48$ Св), соответствует седиментации частиц поликомплекса. По мере увеличения Z площадь пика свободного Q-ПВП-2 уменьшается, а площадь пика поликомплекса растет (рис. 4, а, б). Наконец, при $Z=1,8$ пик свободного Q-ПВП-2 полностью исчезает, и остается единственный пик, соответствующий поликомплексу (рис. 4, в). Отсюда следует, что характеристический состав смеси полимеров, а значит, и состав образующегося поликомплекса $1,1 < \varphi_{\text{хар}} < 1,8$. На рис. 5 приведена зависимость площади медленно седimentирующего пика (в условных единицах) от состава смеси Z . Эта зависимость линейна, что свидетельствует об образовании поликомплекса постоянного состава. Точка пересечения соответствующей прямой с осью абсцисс отвечает характеристическому составу водорастворимого поликомплекса Q-ПВП – золь ПКК, в данном случае $\varphi_{\text{хар}} \approx 1,6$.

Как было показано ранее (рис. 3), введение в растворы смесей Q-ПВП-2 и золя ПКК характеристического состава дополнительных количеств золя приводит к возникновению нерастворимых поликомплексов (рис. 3, кривая 2), при этом происходит накопление нерастворимого поликомплекса, намного более сильно обогащенного золем, чем растворимые поликомплексы и чем нерастворимые поликомплексы, образующиеся в щелочных средах. Заметим, что интервал pH, в котором существуют растворимые поликомплексы Q-ПВП-2 – золь ПКК, неширок, и при $\text{pH} \geq 4$ их образования не наблюдается.

Составы нерастворимых поликомплексов Q-ПВП – золь ПКК в кислых средах определяли методом, описанным выше. Из рис. 6 видно, что для смесей Q-ПВП-2 – золь ПКК зависимость доли свободного Q-ПВП от состава смеси Z существенно нелинейна. В области составов смеси $Z < 2,2$, где происходит образование растворимых поликомплексов, наблюдается незначительное изменение количества поликатиона в супернатан-

те, связанное, по-видимому, с седиментацией частиц растворимого поликомплекса в условиях эксперимента. Увеличение содержания золя ПКК в смеси приводит к прогрессивному уменьшению содержания Q-ПВП-2 в супернатанте, и при составе смеси $Z=5,5$ весь поликатион оказывается связанным в нерастворимый поликомплекс. Совершенно иная картина наблюдается в случае смесей Q-ПВП-3 — золь ПКК. Как было отмечено выше, эта фракция поликатиона не образует растворимых поликомплексов. Зависимость доли поликатиона в супернатанте в этом случае линейна, и характеристический состав смеси равен $Z_{\text{rap}}=5,5$. Таким образом, анализ характеристических составов поликомплексов показывает, что в

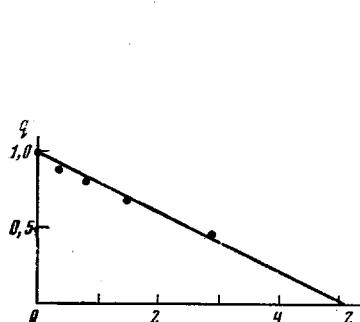


Рис. 7

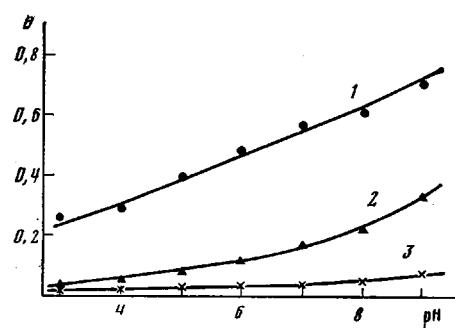


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость доли свободного Q-ПВП-1 q от состава смеси Z . Концентрация Q-ПВП-1 0,00082 осново-моль/л; растворитель 0,03 M NaCl; pH 3,0; время центрифугирования 40 мин; $\lambda=265$ нм; скорость вращения ротора 17 000 об/мин; 20°

Рис. 8. Зависимости глубины превращения θ в реакции Q-ПВП — золь ПКК от pH: 1 — $\theta_{Q\text{-ПВП}}$, 2 — $\theta_{\text{ПКК}}$; концентрация Q-ПВП 0,0025 осново-моль/л. Для сравнения приведена зависимость степени ионизации золя ПКК α от pH среды (3)

случае фракции Q-ПВП-2 наблюдается образование растворимого поликомплекса, частицы которого при дальнейшем увеличении содержания золя выступают в роли реагентов межмакромолекулярной реакции, при этом образуются нерастворимые поликомплексы. Заметим, что характеристические составы нерастворимых поликомплексов, образованных золем ПКК и фракциями Q-ПВП-2 и Q-ПВП-3, в пределах ошибки эксперимента совпадают.

Как отмечалось выше, относительно низкомолекулярная фракция Q-ПВП-1 в широком интервале составов смеси (рис. 3) образует с золем ПКК растворимые поликомплексы. Для изучения составов поликомплексов Q-ПВП-1 — золь ПКК использовали ультрацентрифугу со сканирующей оптикой, измеряя распределение поликатиона в кювете при длине волны $\lambda=265$ нм. При этом в условиях эксперимента (скорость вращения ротора составляла 17 000 об/мин) свободный Q-ПВП-1, не связанный с частицами золя ПКК, не седиментировал, а седиментирующими частицами являлись частицы поликомплекса. На рис. 7 приведена зависимость доли Q-ПВП-1, не включенного в поликомплекс, от состава смеси Z . Видно, что в этом случае образуются растворимые поликомплексы, состав которых, так же как и для высокомолекулярных фракций поликатиона, не зависит от состава смеси полизелектролитов, и $\Phi_{\text{rap}}=5,1$ для растворимого поликомплекса при pH 3. Если сравнить значения Φ_{rap} при pH 3 для растворимых поликомплексов, образованных Q-ПВП-1 и Q-ПВП-2, то окажется, что Q-ПВП более высокой молекулярной массы включается в частицы поликомплекса в значительно большем количестве.

Теперь из данных потенциометрического титрования и результатов измерения составов поликомплексов можно рассчитывать зависимость

глубины превращения в межмакромолекулярной реакции θ от рН среды. По аналогии с реакциями между линейными синтетическими полиэлектролитами [14] глубину превращения можно выразить в виде отношения числа ионогенных групп полиэлектролитов, образовавших солевые связи друг с другом, к общему числу ионогенных групп каждого из макромолекулярных компонентов, включенных в частицы поликомплекса

$$\theta_{\text{пв}} = \frac{P}{[N^+]_{\text{пк}}} \quad \theta_{\text{ПКК}} = \frac{P}{[SiOH]_{\text{пк}}}, \quad (3)$$

где P – число ионогенных групп полиэлектролитов, образовавших солевые связи друг с другом; $[N^+]_{\text{пк}}$ – число ионогенных групп поликатиона, включенного в поликомплекс; $[SiOH]_{\text{пк}}$ – число сilanольных групп золя ПКК, включенного в поликомплекс.

Заметим, что при расчете состава поликомплекса учитывали лишь сilanольные группы, расположенные на поверхности сферической частицы, аппроксимирующей частицу золя ПКК, и не учитывали группы, расположенные в порах частицы золя. Принимая во внимание результаты, приведенные выше и на рис. 2, б, соотношение сilanольных групп золя ПКК и звеньев поликатиона в частицах поликомплекса при каждом заданном значении рН полагали равным характеристическому. Это существенно, поскольку данные потенциометрического титрования получены для состава $\Phi_{\text{тар}}=5,5$, соответствующего характеристическому составу поликомплекса при рН 3. Очевидно, что этот состав существенно отличается от характеристического состава поликомплекса в щелочных средах (при рН 9 $\Phi_{\text{тар}}=2,4$). Число солевых связей между цепочками Q-ПВП и частицами золя ПКК определяли из кривых потенциометрического титрования в предположении, что все ионизованные сilanольные группы, расположенные на поверхности сферических частиц, образуют солевые связи с положительно заряженными группами Q-ПВП.

Расчет числа солевых связей, образованных ионизованными сilanольными группами частиц золя ПКК и ионогенными группами поликатиона, проводили по формуле

$$P = \alpha \cdot [SiOH]_{\text{пк}} + \Delta V_{\text{щ}} \cdot N_{\text{щ}}, \quad (4)$$

где α – степень ионизации частиц золя ПКК при данном значении рН; $[SiOH]_{\text{пк}}$ – число сilanольных групп золя, включенного в поликомплекс, в осново-молях; $\Delta V_{\text{щ}}$ – разность объемов раствора щелочи, необходимой для титрования золя ПКК и смеси Q-ПВП – золь ПКК при данном значении рН, л; $N_{\text{щ}}$ – концентрация щелочи, моль/л.

Первый член дает число ионизованных сilanольных групп на поверхности сферических частиц золя ПКК в отсутствие поликатиона, а второй – приращение числа заряженных сilanольных групп, обусловленное их взаимодействием с поликатионом.

На рис. 8 приведены профили реакции Q-ПВП – золь ПКК для различных фракций поликатиона в терминах зависимостей $\theta_{\text{Q-ПВП}}$ и $\theta_{\text{ПКК}}$ от рН среды. Видно, что для всех фракций поликатиона $\theta_{\text{Q-ПВП}}$ закономерно растет с ростом рН среды и достигает в щелочных средах достаточно больших значений ($\theta_{\text{Q-ПВП}} \approx 0,7$ при рН 9), т. е. по мере увеличения заряда частиц золя цепочки поликатиона все более плотно «наворачиваются» на них. Следует отметить, что зависимости $\theta_{\text{Q-ПВП}}$ от рН для различных фракций Q-ПВП в пределах ошибки эксперимента совпадают. Заметим также, что глубина превращения в реакции в расчете на золь, включенный в поликомплекс, $\theta_{\text{ПКК}}$ не превышает $\approx 0,35$.

Из приведенных выше данных видно, что реакции Q-ПВП – золь ПКК сопровождаются явлением диспропорционирования, более или менее выраженным в зависимости от рН среды и степени полимеризации поликатиона, и в этом отношении они сильно напоминают подробно изученные в последнее время реакции поликатионов с глобулярными белками [15].

Отклонение от однородного распределения частиц золя ПКК среди поликатионов удобно выражать в терминах числа частиц золя, связанных с одной цепочкой поликатиона

$$N = \frac{n_{\text{ПКК}}}{n_{Q-\text{ПВП}}}, \quad (5)$$

где $n_{\text{ПКК}}$ — число частиц золя ПКК, включенного в поликомплекс; $n_{Q-\text{ПВП}}$ — число макромолекул поликатиона, включенного в поликомплекс. Эти вели-

Таблица 2

Зависимость глубины превращения в реакции и составов поликомплексов от pH среды для различных фракций поликатиона

Степень полимеризации $P_{\text{Q-ПВП}}$	pH среды	$\theta_{Q-\text{ПВП}}$	$\theta_{\text{ПКК}}$	Φ_{rap}	$N = n_{\text{ПКК}} / n_{Q-\text{ПВП}}$
60	9	0,73	0,33	2,4	0,08
	7	0,55	0,17	3,3	0,11
	3	0,24	0,04	- * 5,1 **	- * 0,17 **
2500	9	0,73	0,33	2,4	3
	6	0,47	0,13	3,6	5
	5	0,39	0,09	4,3	6
	4	0,31	0,06	5,0	6
	3	0,24	0,04	5,5 * 1,6 **	7 * 2 **
3500	9	0,73	0,33	2,4	4
	7	0,55	0,17	3,3	6
	3	0,24	0,04	5,5	10

* Нерастворим; ** растворим.

чины представлены в табл. 2 вместе со значениями характеристических составов Φ_{rap} для различных фракций Q-ПВП при различных значениях pH.

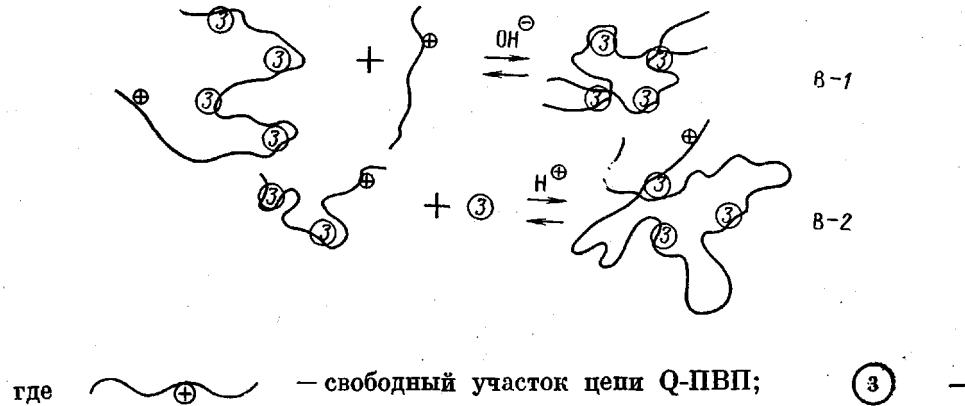
Видно, что для высокомолекулярных фракций Q-ПВП-2 и Q-ПВП-3, для которых контурная длина цепи значительно превышает линейные размеры частицы золя, на каждую макромолекулу приходится несколько частиц золя даже при условии, что в растворе имеются свободные поликатионы. Диспропорционирование наблюдается при образовании растворимых поликомплексов (фракция Q-ПВП-2 при pH 3), однако особенно ярко явление диспропорционирования выражено при слабом взаимодействии (в кислых средах), если образуются нерастворимые поликомплексы (для Q-ПВП-3). В цитированной выше работе [15] неоднородное распределение глобул белка (бычьего сывороточного альбумина) по цепочкам поликатиона объясняли взаимодействием (притяжением) друг с другом белковых глобул, связанных цепочкой поликатиона. Вероятно, подобное явление имеет место и в рассматриваемом нами случае. Существенное усиление диспропорционирования при выделении поликомплексов в отдельную фазу, которое видно при сравнении растворимого при pH 3 поликомплекса Q-ПВП-2 — золь ПКК ($\Phi_{\text{rap}}=1,6$ и $N=2$) и нерастворимого при этих условиях поликомплекса Q-ПВП-3 — золь ПКК ($\Phi_{\text{rap}}=5,5$ и $N=10$), можно объяснить по аналогии с поведением нестехиометрических полиэлектролитных комплексов, образованных линейными полиэлектролитами [16]. Заметим, что в кислых средах при pH 3 количество солевых связей, образуемых цепочкой Q-ПВП-2 с частицами золя ПКК, в растворимых поликомплексах составляет менее 10% от всех функциональных групп. Таким образом, основная часть звеньев поликатиона включена в петли. При выделении такого рода частиц, имеющих много вакантных групп, в концентрированную фазу значительная часть поликатионов стремится выделиться

в разбавленную фазу. Этот процесс сопровождается, с одной стороны, повышением энтропии системы, с другой стороны, количество ионных связей, образуемых компонентами, при перераспределении частиц золя по цепочкам Q-ПВП может практически не меняться ввиду большого количества вакантных звеньев в исходном (гипотетическом для Q-ПВП-3) растворимом поликомплексе.

Далее видно, что при повышении pH и, следовательно, глубины превращения в реакции Б (табл. 2) для высокомолекулярной фракции Q-ПВП-3 наблюдается некоторое уменьшение числа частиц золя, приходящихся на макромолекулу: $N_{\text{рн}} = 6$ и $N_{\text{рн}} = 4$, при этом $\theta_{\text{Q-ПВП}} \approx 0,65$ по сравнению с $N_{\text{рн}} = 10$ и $\theta_{\text{Q-ПВП}} \approx 0,25$. Это, естественно, обусловлено уменьшением «емкости» Q-ПВП по отношению к золю вследствие возрастания числа звеньев Q-ПВП, связывающих с одной частицей золя (возрастание $\theta_{\text{Q-ПВП}}$).

Иначе обстоит дело при рассмотрении реакции между фракцией низкой молекулярной массы Q-ПВП-1 с золем ПКК. Контурная длина такого полииона близка к линейному размеру частиц золя. Из табл. 2 видно, что при этом в щелочных средах, в которых $\theta_{\text{Q-ПВП}}$ совпадает со значением этого параметра для фракций высокой молекулярной массы, на одну частицу золя в поликомплексе приходится около десятка макромолекул ($N \approx 0,08$). При переходе к кислым средам, в которых взаимодействие между компонентами ослабляется, N возрастает и при pH 3 $N = 0,17$, т. е. заряженные макромолекулы стремятся однородно распределиться по частицам золя. Это обусловлено их взаимным электростатическим отталкиванием, поскольку адсорбированные в кислых средах полионы несут большой положительный заряд (значения $\theta_{\text{Q-ПВП}}$ малы), сконцентрированный в петлях.

Приведенные данные позволяют представить реакцию Q-ПВП с золем ПКК аналогично тому, как это предложено при рассмотрении реакции между химически комплементарными линейными макромолекулами [17] в терминах двух равновесий реакций ассоциации поликатиона и частиц золя ПКК, приводящих к возникновению комплексной частицы и представленных схемами



Равновесие B-1 изучено нами экспериментально. Очевидно, что указанная реакция протекает слева направо при повышении pH среды. Следствием этой реакции является различие характеристических составов поликомплексов Q-ПВП — золь ПКК в кислых и щелочных средах: $\Phi_{\text{хар}}^{\text{k}} > \Phi_{\text{хар}}^{\text{щ}}$. Эту реакцию наблюдали непосредственно. Если реакционная смесь Q-ПВП — золь ПКК в кислой среде имеет состав, отличный от характеристического, и $Z < \Phi_{\text{хар}}^{\text{k}}$, то в такой реакционной системе наряду с частицами поликомплекса характеристического состава присутствуют свободные

макромолекулы поликатиона. При повышении рН такого раствора наблюдается уменьшение концентрации свободного поликатиона, и если состав реакционной смеси соответствует характеристическому составу поликомплекса в щелочной среде ($Z \geq \Phi_{\text{хар}}^{\text{ш}}$), то весь поликатион включается в состав комплексных частиц. Равновесие реакции В-1 можно сместь влево путем понижения рН реакционной системы. Так, например, если в качестве исходного выбрать поликомплекс характеристического состава в щелочной среде и затем понижать рН среды, можно наблюдать выделение свободного поликатиона в раствор из частиц поликомплекса, находящегося в осадке.

Наряду с рассмотренными равновесиями реакций ассоциации, приводящих к возникновению частиц поликомплексов, необходимо рассматривать равновесие реакции, приводящей к образованию солевых связей между четвертичными атомами азота Q-ПВП и ионизованными сианольными группами золя ПКК, происходящей в уже существующих частицах поликомплекса. Равновесие этой реакции изображено схемой Б. Совокупное рассмотрение равновесий Б и В позволяет описать взаимодействие поликатиона с частицами золя ПКК и сделать самые общие заключения о строении образующихся поликомплексов. Мотив структуры поликомплексов включает более или менее протяженные петли и хвосты поликатиона, включающие свободные звенья и последовательности звеньев поликатиона, образующих солевые связи с отрицательно заряженными сианольными группами, расположенными на поверхности частиц золя. Средние размеры петель и количество звеньев, включенных в петли, зависит от рН среды (чем выше значение рН, тем меньше размер и количество петель).

Если описанные выше явления рассмотреть с позиций, принятых при изучении взаимодействия макромолекул с коллоидными частицами, можно утверждать, что короткие цепочки Q-ПВП при слабом взаимодействии с частицами золя ПКК играют роль стабилизаторов коллоидной системы. По мере роста молекулярной массы поликатиона область значений $\theta_{Q-\text{ПВП}}$, в которой он играет роль стабилизатора, смещается в область меньших значений $\theta_{Q-\text{ПВП}}$ (в более кислую область), и, следовательно, сужается интервал рН, в котором поликатион играет роль стабилизатора. При сильном взаимодействии Q-ПВП — золь ПКК в нейтральных и щелочных средах поликатионы независимо от молекулярной массы по крайней мере при $M_w \geq 1,4 \cdot 10^4$, играют роль флокулянтов. При возрастании молекулярной массы Q-ПВП интервал рН флокуляции расширяется, и его граница смещается в кислую область. Существенно, что эффективность флокулянта, его емкость по частицам золя, растет по мере уменьшения $\theta_{Q-\text{ПВП}}$, т. е. при уменьшении числа электростатических контактов, образуемых одной частицей золя с поликатионом.

Обнаруженные закономерности не противоречат описанным в литературе наблюдениям, посвященным влиянию полимеров на состояние и устойчивость коллоидных систем [18–20]. Наблюдаемые явления хорошо и просто объясняются в рамках рассмотрения взаимодействия полимера с коллоидными частицами с позиций реакций между химически комплементарными макромолекулами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зезин А. Б., Рогачева В. Б. Полиэлектролитные комплексы.— В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 3.
2. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, с. 233.
3. Fuoss R. M., Strauss V. P. Polyelectrolytes. II. Poly-4-vinylpyridonium Chloride and Poly-4-vinyl-N-n-butyl-pyridonium Bromide.— J. Polymer Sci., 1948, v. 3, № 1, p. 246.
4. Кабанов В. А., Алиев К. В., Каргин В. А. Специфическая полимеризация солей 4-винилпиридина.— Высокомолек. соед. А., 1968, т. 10, № 7, с. 1618.
5. Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Лескин В. В., Паевов А. И. Получение устойчивых кремнезолей.— Колloidн. ж., 1976, т. 38, № 6, с. 1205.

6. Разин В. Л. Адсорбция ионов на коллоидном кремнеземе и его устойчивость к коагуляции: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Менделеева, 1980, 58 с.
7. Соколович В. Е. Ускоренный объемный метод определения кремневой кислоты в растворах жидкого стекла.— Заводск. лаб., 1963, т. 29, № 10, с. 1178.
8. Журавлев Л. Т., Киселев А. В. Концентрация гидроксильных групп на поверхности кремнезема.— Ж. физ. химии, 1965, т. 39, № 2, с. 453.
9. Белоцерковский Г. М., Журавлев Л. Т., Колосенцев С. Д., Шенгелия К. Я. Концентрация гидроксильных групп на поверхности силикагелей, полученных ионообменным способом.— Коллоидн. ж., 1974, т. 36, № 6, с. 1148.
10. Allen L. H., Matijević E. Stability of Colloidal Silica. I. Effect of Simple Electrolytes.— J. Colloid. Interface Sci., 1969, v. 31, № 3, p. 287.
11. Depasse J., Watillon A. The Stability of Amorphous Colloidal Silica.— J. Colloid Interface Sci., 1970, v. 33, № 3, p. 430.
12. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М.: Промстroiзdat, 1959, с. 96.
13. Изумрудов В. А., Касаинин В. А., Ермакова Л. Н., Зезин А. Б. Исследование водорасторвимых полиэлектролитных комплексов неэквимольного состава.— Высокомолек. соед. А., 1978, т. 20, № 2, с. 400.
14. Зезин А. Б., Луценко В. В., Изумрудов В. А., Кабанов В. А. Особенности кооперативного взаимодействия в реакциях между полиэлектролитами.— Высокомолек. соед. А., 1974, т. 16, № 3, с. 600.
15. Кабанов В. А., Ефдаков В. П., Мустафаев М. И., Антипина А. Д. Кооперативное связывание сывороточного альбумина кватернизованными поли-4-винилпиридинами и структура образующихся комплексов.— Молек. биол., 1977, т. 11, № 3, с. 582.
16. Харенко О. А., Харенко А. В., Калюжная Р. И., Изумрудов В. А., Касаинин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Нестехиометрические полиэлектролитные комплексы—новые водорасторвимые макромолекулярные соединения.— Высокомолек. соед. А., 1979, т. 21, № 12, с. 2719.
17. Кабанов В. А., Паписов И. М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах.— Высокомолек. соед. А., 1979, т. 21, № 2, с. 243.
18. Iler R. K. Colloid Silica. In: Surface and Colloid Science / Ed. Matijević E. Wiley Interse Publication, 1973, v. 6, p. 1.
19. La Mer V. K., Healy T. W. Adsorption — Flocculation Reactions of Macromolecules at the Solid-Liquid Interface.— Rev. Pure Appl. Chem., 1963, v. 13, № 1, p. 112.
20. Bothan R., Thies C. The Effect of Stereoregularity upon the Adsorption Behavior of High Molecular Weight Poly (Isopropyl Acrylate).— J. Colloid Interface Sci., 1969, v. 31, № 1, p. 1.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15.VIII.1980

THE INTERACTION OF SOLS OF POLYSILICON ACID WITH QUATERNIZED POLY-4-VINYL PYRIDINES

*Yermakova L. N., Frolov Yu. G., Kasaikin V. A.,
Zezin A. B., Kabanov V. A.*

S u m m a r y

The interaction of sols of polysilicon acid (PSA) with fractions of poly-N-ethyl-4-vinyl pyridinium bromide (Q-PVP) in dilute aqueous solutions has been studied. The formation of insoluble polycomplexes of all studied fractions of Q-PVP with PSA sol in slightly alkaline and neutral media ($7 \leq pH \leq 9$) was shown, while in acidic media ($pH=3$) the solubility of polycomplexes depends on the molecular mass of polycation. The compositions of polycomplexes and the character of the change of these compositions depending on pH of the medium were studied. The electrostatic character of the interaction between Q-PVP and PSA sol was established by potentiometric titration. The number of salt bonds formed by quaternary nitrogen atoms of Q-PVP and ionized silanol groups of PSA sol is increased with increasing of pH. The dependence of the degree of transformation in the intermacromolecular reaction of Q-PVP with PSA sol on pH of a medium is calculated for various fractions of polycation. The equilibrium schemes of reactions of the association of polycation and PSA sol particles resulting in the formation of polycomplexes particles are proposed and discussed.