

УДК 541.64:546.284

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПОЛИ-N,N'-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА
С ЗОЛЯМИ ПОЛИКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ**

**Ермакова Л. Н., Нусс П. В., Касацкин В. А.,
Зезин А. В., Кабанов В. А.**

Рассмотрено взаимодействие поли-N,N'-диметиламиноэтилметакрилата с золем поликремневой кислоты в разбавленных водных растворах при различных pH среды. Показано, что в зависимости от pH среды и состава смеси полиэлектролитов в системе могут образовываться как растворимые, так и нерастворимые поликомплексы. В слабощелочных и нейтральных средах ($7 \leq \text{pH} \leq 9$) исследованные фракции поликатиона образуют с золем поликремневой кислоты нерастворимые поликомплексы, в то время как в кислых средах ($\text{pH} \approx 3$) возможно появление растворимых поликомплексов. На основании экспериментальных данных установлено, что определяющую роль в образовании полиэлектролитных комплексов играет взаимодействие ионизованных ионогенных групп поликатиона с ионизованными поверхностными силанольными группами золя, причем состав поликомплексов определяется степенью ионизации как силанольных групп золя, так и звеньев полисоснования. Изучены составы образующихся поликомплексов и характер изменения этих составов в зависимости от pH среды. Предложены и обсуждены модели строения частиц растворимых и нерастворимых поликомплексов.

Традиционный подход к описанию адсорбции синтетических полимеров, в частности полиэлектролитов, на поверхности раздела фаз твердое тело — жидкость заключается в построении изотерм адсорбции [1—3]. Экспериментальные данные представляются в виде зависимости количества полимера, адсорбированного единицей поверхности адсорбента, от концентрации полимера в растворе. Такое описание адсорбции макромолекул на поверхности раздела фаз во многих отношениях является формальным, так как позволяет определить лишь максимальное количество полимера, связанного с единицей поверхности адсорбента, но не дает каких-либо представлений о характере взаимодействия звеньев полимерной цепи с поверхностными группами адсорбента.

В предыдущей статье [4] адсорбция линейных синтетических полиэлектролитов на поверхности частиц золей поликремневой кислоты (ПКК) была рассмотрена с позиций межмакромолекулярных реакций между химически комплементарными макромолекулами [4]. Оказывается, можно анализировать не только составы образующихся поликомплексов (соответствующие величины эквивалентны количеству полимера, адсорбированного единицей поверхности адсорбента), но и химические равновесия, описывающие реакции между ионогенными группами полимера и поверхностными силанольными группами золя. На примере межмакромолекулярной реакции золя ПКК с сильным положительно заряженным полиэлектролитом поли-N-этил-4-винилпиридинийбромидом (0-ПВП), степень диссоциации которого не зависит от pH среды, было показано, что в результате реакции образуются полиэлектролитные комплексы (ПЭК). Состав их определяется степенью ионизации поверхностных силанольных групп частиц золя ПКК и не зависит от состава реакционной смеси.

В данной работе изучено взаимодействие частиц золя ПКК со слабым анионогенным полиэлектролитом поли-N,N'-диметиламиноэтилметакрилатом (ПДМАЭМА).

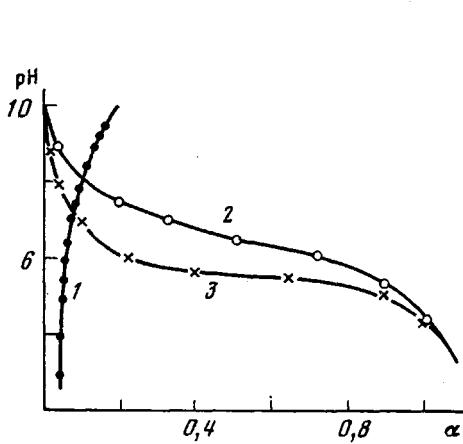


Рис. 1

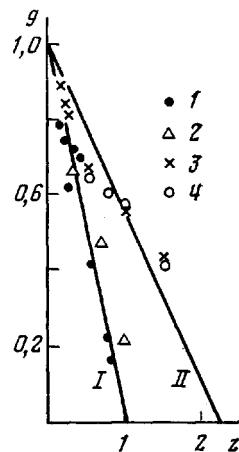


Рис. 2

ПДМАЭМА получали радикальной полимеризацией ДМАЭМА в бензольном растворе. Концентрация мономера составляла 50 об.%, концентрация инициатора ДАК 0,26 и 0,75% от веса мономера. Температура полимеризации 45°. Полученные образцы фракционировали методом дробного осаждения из 5%-ного раствора в бензole, используя в качестве осадителя гексан. В работе использованы фракции с $M_w=1,7 \cdot 10^5$ и $2,7 \cdot 10^5$ (фракции ПДМАЭМА-1 и ПДМАЭМА-2). Характеристики золя ПКК приведены в работе [4] ¹.

Исследование светорассеяния проводили на фотометре рассеянного света ФПС-ЗМ в неполяризованном свете при $\lambda=436$ нм. Растворы обеспыливали на препаративной центрифуге при скорости вращения ротора 16 000 об/мин в течение 2 ч.

Седиментационные исследования проводили на аналитической ультрацентрифуге «Spinco-E» при 20°. Градиент показателя преломления регистрировали с помощью оптической системы Фильпotta – Свенсона с фазовой пластинкой. Скорости вращения ротора составляли 15 000 и 56 000 об/мин.

Изучение реакции золя ПКК с макромолекулами ПДМАЭМА проводили методом потенциометрического титрования на потенциометре pH-121.

Измерение теплового эффекта реакции макромолекул ПДМАЭМА с частицами золя ПКК проводили в изотермическом микрокалориметре типа Кальве ДАК-1 (СССР) при 25°. Тепловой эффект реакции определяли, используя метод разбивания парафиновой перегородки; растворы ПДМАЭМА и золя ПКК смешивали непосредственно в измерительной ячайке. Величину теплового эффекта реакции рассчитывали по площади под кривой тепловыделения.

Состав реакционной смеси характеризовали отношением концентраций макромолекулярных компонентов, выраженных в осново-моль/л, т. е. $z=[\text{SiOH}]/[\text{ПДМАЭМА}]$, где $[\text{SiOH}]$ – число поверхностных силанольных групп золя ПКК и $[\text{ПДМАЭМА}]$ – число звеньев полимерной цепи в 1 л раствора.

Состав поликомплекса характеризовали отношением числа поверхностных силанольных групп золя ПКК в комплексной частице к числу звеньев полиоснования, включенного в частицу ПЭК, т. е. $\varphi=[\text{SiOH}]_{\text{пк}}/[\text{ПДМАЭМА}]_{\text{пк}}$.

Макромолекулярный состав ПЭК характеризовали отношением числа частиц золя ПКК к числу макромолекул ПДМАЭМА в частице ПЭК $N=n_{\text{ПКК}}/n_{\text{ПДМАЭМА}}$.

Исследование взаимодействия золей ПКК с ПДМАЭМА проводили в разбавленных водных растворах в интервале $3 \leq \text{pH} \leq 9$. В этом интервале pH золи ПКК ведут себя как слабые полимерные кислоты с $\text{pK}_{\text{хар}} 9,8$ [6]. На рис. 1 приведена кривая потенциометрического титрования раствора золя ПКК (кривая 1) в координатах pH – α , где α – степень ионизации поверхностных силанольных групп золя. В дальнейшем, так же как и при исследовании поликомплексов золей ПКК с Q-ПВП [4], частицы золей ПКК будем аппроксимировать сферами, полагая, что в реакцию с третич-

¹ Золь ПКК, полученный по методике [5], любезно предоставлен Ю. Г. Фроловым.

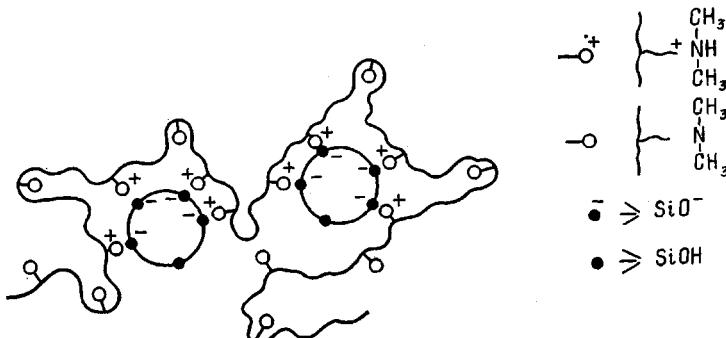
ными аминогруппами вступают лишь силанольные группы, расположенные на поверхности сферической частицы.

Второй компонент межмакромолекулярной реакции — ПДМАЭМА относится к классу слабых полиэлектролитов. На рис. 1 (кривая 2) приведена кривая потенциометрического титрования раствора ПДМАЭМА в координатах $\text{pH} - \alpha$. Видно, что в щелочных средах степень ионизации ПДМАЭМА невелика и растет по мере титрования кислотой, достигая при $\text{pH } 4,4$ значения $\alpha=1$. Использование ПДМАЭМА в качестве положительно заряженного компонента межмакромолекулярной реакции позволяет исследовать влияние степени ионизации линейного полиэлектролита на состав и свойства образующихся ПЭК.

При смешении растворов ПДМАЭМА и золя ПКК в слабощелочных и нейтральных средах ($7 \leq \text{pH} \leq 9$) в реакционной системе наблюдается разделение фаз, свидетельствующее об образовании нерастворимых ПЭК. При этом не происходит сколько-нибудь значительного изменения pH смеси по сравнению с pH растворов индивидуальных полиэлектролитов. Состав поликомплексов, образующихся в слабощелочных и нейтральных средах, определен методами, описанными в работе [4]. На рис. 2 приведены зависимости доли ПДМАЭМА, остающегося над осадком ПЭК, т. е. не включенного в частицы ПЭК, от состава реакционной смеси для обеих фракций ПДМАЭМА при $\text{pH } 7$ и 9 . Видно, что эти зависимости, так же как и в случае Q-ПВП [4], линейны. Это значит, что образуется ПЭК постоянного состава, и состав нерастворимого поликомплекса ПДМАЭМА — золь ПКК не зависит от состава исходной реакционной смеси z . Как и ранее [4], состав поликомплекса, совпадающий с составом смеси полиэлектролитов, будем называть характеристическим составом и обозначать $\Phi_{\text{хар}}$. Из рис. 2 также видно, что понижение pH среды приводит к увеличению относительного содержания золя в частицах ПЭК, что выражается в увеличении $\Phi_{\text{хар}}$. Ниже для сравнения приведены характеристические составы поликомплексов ПДМАЭМА — золь ПКК и поликомплексов Q-ПВП — золь ПКК.

| Поликомплекс | ПДМАЭМА — золь ПКК | ПДМАЭМА — золь ПКК | Q-ПВП — золь ПКК | Q-ПВП — золь ПКК |
|---------------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|
| pH среды | 9 | 7 | 9 | 7 |
| $\Phi_{\text{хар}}$ | 1,0 | 2,2 | 2,4 | 3,3 |

Видно, что ПЭК, образованные слабым полиоснованием в щелочных средах, значительно обогащены полиамином по сравнению с ПЭК, образованными Q-ПВП. Это связано с тем, что в щелочных средах, где степень ионизации ПДМАЭМА невысока, большая часть звеньев цепочки полиоснования не взаимодействует с силанольными группами золя ПКК и находится в петлях в незаряженном состоянии [7].



Понижение pH среды приводит, с одной стороны, к росту степени ионизации полимерной цепи, а с другой — к уменьшению степени ионизации поверхностных силанольных групп золя (рис. 1), что и обуславливает рост характеристического состава ПЭК. Смешение компонентов в сильнощелочных средах ($\text{pH } 12$), где цепочка ПДМАЭМА практически не ионизована, не приводит к фазовому разделению в широком интервале составов реакционной смеси, т. е. при этих условиях ПЭК не образуется. Это указывает

на то, что определяющую роль в образовании ПЭК играет взаимодействие протонированных аминогрупп ПДМАЭМА с ионизованными силанольными группами золя ПКК.

Взаимодействие ПДМАЭМА с золем ПКК в щелочных средах сопровождается заметным тепловым эффектом. Ниже представлены данные калориметрических измерений образцов ПДМАЭМА — золь ПКК состава $\Phi_{\text{зар}}=3,2$ ([ПДМАЭМА]= $2 \cdot 10^{-2}$ г/мл).

| pH среды | 9 | 3 |
|-------------------------------|------|---|
| ΔQ , кДж/моль ПДМАЭМА | 3.25 | 0 |

Измерение теплового эффекта реакции ПДМАЭМА с частицами золя ПКК проводили в изотермическом микрокалориметре для смесей характе-

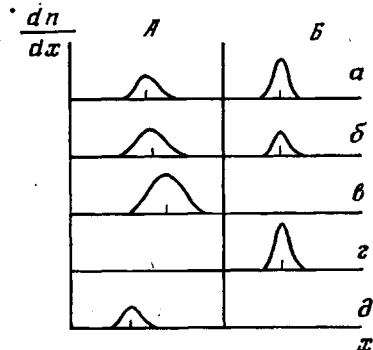


Рис. 3. Седиментограммы растворов ПДМАЭМА-1 – золь ПКК состава $z=1,5$ (a); 2,6 (б); 3,3 (в); а также растворов ПДМАЭМА-1 (г) и золя ПКК (д) при 20°. Концентрация ПДМАЭМА-1 0,0098 осново-моль/л; pH 3,0; I=0,03 M NaCl; время центрифугирования 60 мин; скорости вращения ротора 15 000 (A) и 56 000 об/мин (Б)

ристических составов при 25° и различных pH. Растворы ПДМАЭМА и золя ПКК смешивали непосредственно в измерительной ячейке. При этом теплоты разбавления раствора ПДМАЭМА и раствора золя близки к нулю. Тепловой эффект реакции при pH составляет 3,25 кДж в расчете на 1 моль звеньев полимера. Заметим, что в кислых средах (pH 3), где все ионогенные группы полиоснования протонированы, тепловой эффект реакции равен нулю. Наличие теплового эффекта межмакромолекулярной реакции показывает, что в результате образования частиц ПЭК происходит дополнительная ионизация третичных аминогрупп ПДМАЭМА. Поскольку теплота протонирования третичной аминогруппы составляет 55 кДж/моль [8], в частице ПЭК дополнительно ионизуется около 6% звеньев ПДМАЭМА.

Приведенные данные показывают, что в отличие от ПЭК, образованных Q-ПВП и золем ПКК, в которых состав поликомплексов определяется только степенью ионизации силанольных групп золя, состав ПЭК, образованных слабым полиоснованием ПДМАЭМА, в существенной мере определяется также степенью ионизации звеньев полиоснования.

При титровании кислотой поликомплекса ПДМАЭМА — золь ПКК, полученного при pH 9 и имеющего характеристический состав при этом pH, наблюдается растворение осадка поликомплекса. На рис. 1 (кривая 3) приведена кривая потенциометрического титрования поликомплекса ПДМАЭМА-2 — золь ПКК характеристического состава ($\Phi_{\text{зар}}=1$ при pH 9) в координатах pH — α , где α — степень ионизации третичных аминогрупп ПДМАЭМА. Видно, что кривая потенциометрического титрования такого поликомплекса существенно отличается от кривой титрования раствора ПДМАЭМА-2 (рис. 1, кривая 2) той же концентрации. В слабощелочных и нейтральных средах ($7 \leq \text{pH} \leq 9$) кривая потенциометрического титрования смеси ПДМАЭМА-2 — золь ПКК лежит значительно ниже кривой титрования свободного полиоснования. В интервале $5 < \text{pH} < 7$ на кривой потенциометрического титрования поликомплекса наблюдается плато. В этой области pH цепочка полиоснования, включеная в состав поликомплекса, заряжается. Одновременно с этим степень ионизации частиц золя ПКК падает, что сопровождается изменением состава поликомплекса. В указанном интервале pH наблюдается образование растворимых ПЭК. Переход от нерастворимых к растворимым ПЭК в интервале $4 < \text{pH} < 6$

сопровождается выделением в раствор свободного ПДМАЭМА. Определение точного состава ПЭК в этой области pH является достаточно сложной задачей; с уверенностью можно сказать лишь то, что понижение pH сопровождается ростом Φ , т. е. поликомплекс обогащается частицами золя ПКК. При pH 3 весь поликомплекс переходит в раствор. При этом кривая титрования смеси ПДМАЭМА-2 — золь ПКК практически совпадает с кривой титрования свободного ПДМАЭМА-2. Определение состава ПЭК оказывается возможным при pH 3, где реакционная система остается гомогенной в широком интервале составов смеси ПДМАЭМА — золь ПКК.

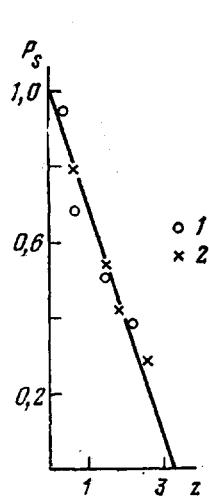


Рис. 4

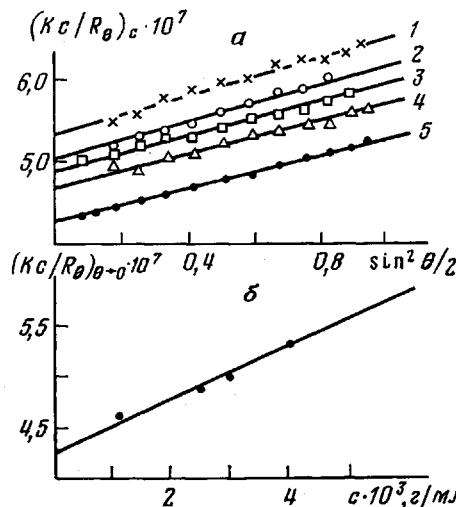


Рис. 5

Рис. 4. Зависимости площади пика свободного ПДМАЭМА P_s на седimentограммах растворов смесей ПДМАЭМА — золь ПКК от состава смеси z для различных фракций ПДМАЭМА при 20°. 1 — ПДМАЭМА-1, 2 — ПДМАЭМА-2. [ПДМАЭМА]=0,0098 основомоль/л; pH 3,0; $I=0,03 \text{ M NaCl}$; время центрифугирования 25 мин; скорость вращения ротора 56 000 об/мин

Рис. 5. Зависимости $(K_c/R_\theta)_c$ от $\sin^2(\theta/2)$ (а) и $(K_c/R_\theta)_0 \cdot 10^7$ от c (б) для водного раствора поликомплекса ПДМАЭМА-1 — золь ПКК состава $\Phi_{\text{зар}}=3,2$; pH 3,0; $I=0,075 \text{ M NaCl}$; $M_w \text{ ПДМАЭМА-1}=1,7 \cdot 10^5$; $M_w \text{ ПКК}=9,9 \cdot 10^5$. Концентрация поликомплекса, г/мл: $4,0 \cdot 10^{-3}$ (1); $3,0 \cdot 10^{-3}$ (2); $2,5 \cdot 10^{-3}$ (3); $1,2 \cdot 10^{-3}$ (4) и $c \rightarrow 0$ (5)

Исследование гомогенных смесей ПДМАЭМА — золь ПКК в кислой среде (pH 3) было проведено методом скоростной седиментации на аналитической ультрацентрифуге для обеих фракций ПДМАЭМА. Во всех опытах концентрацию полимера поддерживали постоянной, а концентрацию золя ПКК варьировали в широком интервале. На рис. 3 в качестве примера приведены седimentограммы смесей ПДМАЭМА-1 — золь ПКК в водном растворе при pH 3, соответствующие различным составам. В интервале составов смеси $1,5 < z < 3,3$ на седimentограммах обнаруживаются два седиментационных пика с сильно различающимися коэффициентами седиментации. Быстро седиментирующие пики характеризуются диффузионным уширением, что затрудняет количественное определение их коэффициентов седиментации. С уверенностью можно сказать, что быстро седиментирующие пики соответствуют седиментации частиц поликомплекса ПДМАЭМА-1 — золь ПКК. Об этом свидетельствует уменьшение площади медленно седиментирующего пика, наблюдаемое при увеличении содержания золя ПКК в реакционной смеси. Зависимости площади медленно седиментирующего пика от состава смеси долиэлектролитов для фракций ПДМАЭМА-1 и ПДМАЭМА-2 приведены на рис. 4. Видно, что площадь этого седиментационного пика, пропорциональная концентрации свободного ПДМАЭМА, линейно падает с ростом содержания золя в реакционной смеси, причем зависимости совпадают для обеих фракций ПДМАЭМА. Линейный характер зависимости свидетельствует об образовании поликомплекса фиксированного состава, который не зависит от состава исход-

ной реакционной смеси. Точка пересечения соответствующей прямой с осью абсцисс отвечает характеристическому составу водорастворимого поликомплекса ПДМАЭМА — золь ПКК, в данном случае $\varphi_{\text{хар}}=3,2$. При составах смеси $z \geq 3,2$ на седиментограммах обнаруживается один быстро седиментирующий пик, соответствующий седиментации частиц поликомплекса.

Таким образом, данные скоростной седиментации убедительно доказывают, что в результате взаимодействия ПДМАЭМА с золем ПКК в кислых средах образуются водорастворимые нестехиометричные полизелектролитные комплексы. Водорастворимые поликомплексы ПДМАЭМА — золь ПКК устойчивы в широком интервале составов реакционной смеси и ионной силы раствора. Это позволяет применить для их дальнейшего исследования традиционный метод исследования растворов — метод рассеянного света. Данные исследования растворов поликомплекса ПДМАЭМА-1 — золь ПКК характеристического состава $\varphi=3,2$ методом светорассеяния приведены на рис. 5 в виде графиков раздельной экстраполяции. Видно, что во всем исследованном интервале концентраций зависимости $(Kc/R_e)_{c \rightarrow 0}$ от $\sin^2(\theta/2)$ (a) и $(Kc/R_e)_{e \rightarrow 0}$ от c (б) линейны. Это характерно для молекулярно-диисперсных растворов и указывает на отсутствие полизелектролитного набухания и диссоциации частиц поликомплекса характеристического состава при разбавлении. Молекулярные характеристики частиц поликомплекса характеристического состава и индивидуальных компонентов приведены в таблице. Видно, что молекулярная масса частиц ПЭК существенно больше, чем молекулярная масса индивидуальных полизелектролитов, включенных в состав поликомплекса. Из величины молекулярной массы частиц ПЭК характеристического состава несложно рассчитать макромолекулярный состав частиц поликомплекса N , т. е. число макромолекул ПДМАЭМА и число частиц золя ПКК, включенных в ПЭК [9]. Этот расчет показывает, что частица поликомплекса ПДМАЭМА-1 — золь ПКК характеристического состава состоит из одной макромолекулы ПДМАЭМА и двух частиц золя ПКК. Следует отметить также значительное падение среднеквадратичного радиуса инерции частиц ПЭК по сравнению с радиусом инерции макромолекул ПДМАЭМА, измеренных в тех же условиях (таблица). Это в первую очередь обусловлено исключительно сильным вкладом тяжелых и компактных частиц золя в величину радиуса инерции комплексной частицы. Очевидно, что этот вклад должен приводить к заметному уменьшению размера частицы ПЭК по сравнению с размером линейной цепочки ПДМАЭМА. Однако, чтобы сделать заключение о конформации линейной цепи в такой частице ПЭК, необходим специальный анализ. Взаимодействие цепочек ПДМАЭМА с частицами золя ПКК приводит также к заметному уменьшению второго вириального коэффициента A_2 раствора частиц ПЭК по сравнению со значением A_2 раствора свободного ПДМАЭМА.

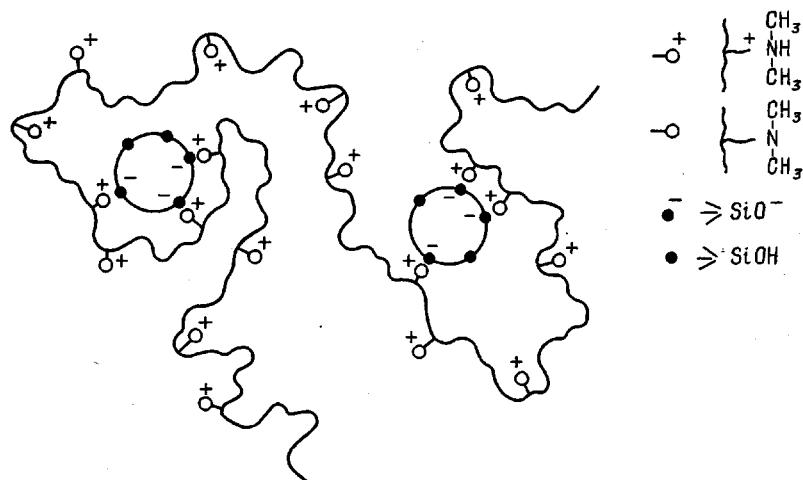
Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в случае линейных синтетических полизелектролитов с коллоидными ди-

Молекулярные характеристики частиц растворимых поликомплексов ПДМАЭМА — золь ПКК и индивидуальных полизелектролитов

| Образец | $I, M \text{ NaCl pH}$ | $\bar{M}_w \cdot 10^5$ | $(\bar{R}_g)^{1/2}, \text{ нм}$ | $A_2 \cdot 10^3$ | $\delta n/\delta c$ |
|--|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------|---------------------|
| ПДМАЭМА | 0,075 | 3 | 1,7 | 36 | 1,54 |
| Золь ПКК | 0,025 | 4 | 9,9 | 5,6 * | 0,15 |
| Поликомплекс ПДМАЭМА — золь ПКК состава $\varphi_{\text{хар}}=3,2$ | 0,075 | 3 | 23,8 | 24 | 0,027 |

* Радиус частиц золя ПКК рассчитывали по формуле $R_r = \left(\frac{3\bar{M}_w}{4\pi\rho N_A} \right)^{1/3} \cdot 10^7$, где R_r — радиус частиц золя ПКК, нм; ρ — плотность частиц золя ПКК, г/см³; N_A — число Авогадро.

сперсиями золей ПКК возможно образование растворимых ПЭК. При этом частицы таких поликомплексов, так же как и частицы нестехиометрических ПЭК, образованных химически комплементарными линейными макромолекулами, представляют собой индивидуальные макромолекулярные соединения, которые могут быть охарактеризованы определенными значениями состава частиц ПЭК, молекулярной массой и радиусом инерции. Растворимость частиц таких ПЭК обусловлена наличием большого числа протонированных звеньев полиоснования, не связанных с частицей золя ПКК и образующих длинные последовательности (петли), которые и обуславливают растворимость поликомплексов в водных средах. Хотя анализ поведения цепочки полиоснования, включенной в поликомплекс, не является предметом данной публикации, заметим, что только 30% всех групп полиоснования, включенного в растворимый поликомплекс, образуют солевые связи с силанольными группами частиц золя ПКК, т. е. 70% групп ПДМАЭМА оказываются свободными. Именно эти положительно заряженные звенья полимерной цепочки и обеспечивают растворимость частиц поликомплекса характеристического состава. Схематически строение частицы растворимого поликомплекса ПДМАЭМА — золь ПКК, образующегося в кислых средах, можно представить как



Следует отметить, что рассмотренные выше гомогенные системы отвечают состоянию термодинамического равновесия. Это непосредственно следует из того, что молекулярные характеристики частиц поликомплекса характеристического состава не зависят от способа его получения. Так, молекулярная масса и размеры частиц ПЭК, полученных непосредственным смешением компонентов в кислых средах ($\text{pH } 3$) и полученных титрованием смеси полизелектролитов, приготовленной при $\text{pH } 9$, состав которой совпадает с характеристическим составом ПЭК при $\text{pH } 3$, в пределах ошибки эксперимента совпадают друг с другом.

Следует особо отметить, что взаимодействие золей ПКК с цепочками полиоснования, приводящее к возникновению растворимых ПЭК, сопровождается неравномерным распределением частиц золя по макромолекулам ПДМАЭМА. Это непосредственно вытекает из того, что при составах смеси полизелектролитов $z < \varphi_{\text{кр}}$ частицы поликомплекса, макромолекулярный состав которых $N=2$, существуют со свободными макромолекулами полиоснования (рис. 2). Явление диспропорционирования при образовании растворимых ПЭК типа поликатион — золь ПКК носит, по-видимому, общий характер. Оно наблюдалось и при возникновении водорастворимых ПЭК Q-ПВП — золь ПКК в кислых средах. Впервые это явление было обнаружено Кабановым с сотр. [10] на примере реакций линейных синтетических поликатионов с глобулярными белками. Неоднородное распределение белковых глобул по макромолекулам поликатиона объясняли взаимодействием (притяжением) белковых глобул, связанных цепочкой поликатиона. В исследуемых нами системах эта движущая сила диспропорцио-

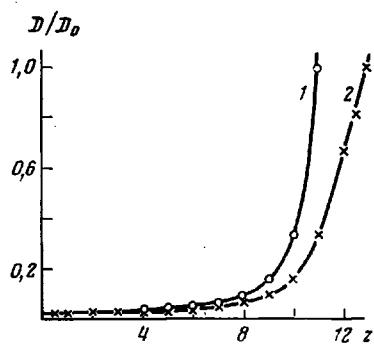


Рис. 6



Рис. 7

Рис. 6. Зависимости относительной оптической плотности растворов смесей ПДМАЭМА – золь ПКК D/D_0 от состава смеси z для различных фракций ПДМАЭМА: 1 – ПДМАЭМА-1, 2 – ПДМАЭМА-2; pH 3,0; $I=0,03 \text{ M NaCl}$; исходная концентрация ПДМАЭМА 0,0016 осново-моль/л

Рис. 7. Зависимость коэффициента седиментации частиц поликомплекса ПДМАЭМА-1 – золь ПКК от состава смеси z при 20°. Концентрация ПДМАЭМА-1 0,0098 осново-моль/л; pH 3,0; $I=0,03 \text{ M NaCl}$; время центрифугирования 40 мин; скорость вращения ротора 15 000 об/мин

нирования не очевидна. Возможно, что неоднородное распределение частиц золя ПКК среди длинных положительно заряженных цепей является следствием более общих причин, обусловленных своеобразием конформации линейной цепи, связанной с компактной частицей. Однако детальное обсуждение явления диспропорционирования в изученных системах выходит за рамки данной статьи.

Наличие большого количества свободных заряженных звеньев ПДМАЭМА в частицах поликомплекса характеристического состава (схема II) приводит к тому, что поликомплексы ПДМАЭМА – золь ПКК обнаруживают дополнительный резерв для связывания частиц золя при введении последнего в раствор поликомплекса характеристического состава. Об этом свидетельствуют данные турбидиметрического титрования растворов ПДМАЭМА-1 и ПДМАЭМА-2 раствором золя ПКК в кислой среде (pH 3), приведенные на рис. 6. Видно, что при титровании поликомплекса ПДМАЭМА – золь ПКК характеристического состава раствором золя ПКК, что соответствует областям составов смеси $z < \varphi_{\text{кр}}$, система остается гомогенной вплоть до состава смеси $z \approx 6$. Дальнейшее увеличение содержания золя в смеси приводит к возрастанию мутности системы, т. е. к образованию нерастворимых поликомплексов. При этом для ПДМАЭМА большей молекулярной массы интервал составов реакционной смеси, в котором наблюдается образование растворимых поликомплексов, уже.

Наличие дополнительного резерва для связывания частиц золя у поликомплекса характеристического состава наглядно проявляется на седиментограммах смесей ПДМАЭМА-1 – золь ПКК составов $z > \varphi_{\text{кр}}$, т. е. $z > 3,2$. При введении золя в раствор поликомплекса характеристического состава на седиментограммах наблюдается только один пик, коэффициент седиментации которого возрастает с ростом содержания золя в смеси. Увеличение содержания золя ПКК в смеси полизелектролитов сверх характеристического состава приводит к уширению седиментационных пиков, их быстрому размыванию, что затрудняет количественную обработку данных скоростной седиментации. На рис. 7 приведена зависимость коэффициента седиментации частиц поликомплекса ПДМАЭМА-1 – золь ПКК от состава реакционной смеси z . Видно, что при составах смеси $z < \varphi_{\text{кр}}$ коэффициент седиментации частиц поликомплекса практически не зависит от состава смеси полизелектролитов, так как при этом образуется поликомплекс характеристического состава. Однако при $z > 3,2$ наблюдается заметное увеличение коэффициента седиментации, что свидетельствует о дополнительном связывании частиц золя ПКК и, как следствие этого, о росте молекулярной массы частиц поликомплекса. Аналогично ведет себя и фракция полиоснования ПДМАЭМА-2.

Приведенные выше данные показывают, что в результате реакции линейных синтетических полиоснований с частицами золя ПКК могут образовываться либо растворимые, либо нерастворимые поликомплексы в зависимости от pH среды, ионной силы раствора и состава смеси полиэлектролитов. Эти поликомплексы следует рассматривать как макромолекулярные соединения, характеризующиеся определенной стехиометрией. Растворимые ПЭК, кроме того, можно характеризовать значением их молекулярной массы и размером комплексной частицы. Состав и свойства таких соединений определяются состоянием ионизации составляющих компонентов. В сильнощелочных средах, где полиоснование практически не заряжено, золь ПКК не взаимодействует с ПДМАЭМА. В умеренно щелочных средах ($7 \leq \text{pH} \leq 9$) возникают нерастворимые ПЭК, несмотря на то что количество контактов, образуемых полимерной цепью с частицей золя, мало (мал заряд цепи) и звенья полимерной цепи находятся в основном в петлях. В умеренно щелочных средах петли полиоснования оказываются практически не заряженными и поэтому обладают слишком малой лиофилизирующей способностью. Совершенно иначе обстоит дело в кислых средах (pH 3), в которых мал заряд частиц золя ПКК и поэтому, хотя цепочка полиоснования полностью протонирована, количество межмолекулярных солевых связей также мало. В этом случае, однако, в петлях комплексной частицы находятся заряженные (протонированные) аминогруппы полиоснования, и такие петли, очевидно, обладают высокой лиофилизирующей способностью. В связи с этим в кислых средах при благоприятном соотношении размеров линейной цепи и частицы золя могут образовываться водорастворимые поликомплексы. При переходе от щелочных сред к кислым изменяется характеристический состав частиц ПЭК, причем закономерность его изменения легко объясняется в терминах возрастания заряда линейной цепи и одновременного уменьшения заряда частицы золя. Полученные результаты могут быть выражены в терминах представлений, развитых при изучении устойчивости коллоидных систем, как это сделано в работе [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. *La Mer V. K., Healy T. W.* Rev. Pure and Appl. Chem., 1963, v. 13, p. 112.
 2. *Stuart M. A., Scheutjens J. M. H. M., Fleer G. J.* J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, p. 559.
 3. *Lindquist G. M., Stratton R. A.* J. Colloid Interface Sci., 1976, v. 55, № 1, p. 45.
 4. Ермакова Л. Н., Фролов Ю. Г., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2328.
 5. Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Лескин В. В., Павлов А. И. Коллоидн. ж., 1976, т. 38, № 6, с. 1205.
 6. Allen L. H., Matijević E. J. Colloid Interface Sci., 1969, v. 31, № 3, p. 287.
 7. Липатов Ю. С. Успехи химии, 1981, т. 50, № 2, с. 355.
 8. Мортимер К. Теплоты реакций и прочность связей. М.: Мир, 1964, с. 211.
 9. Гуллева Ж. Г., Полетаева О. А., Калаев А. А., Касаикин В. А., Зезин А. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2800.
 10. Кабанов В. А., Ефдаков В. П., Мустафаев М. И., Антипина А. Д. Молек. биол., 1977, т. 11, № 3, с. 582.
- Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25.XII.1981

STUDY OF INTERACTION OF POLY-N,N'-DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE WITH SOLS OF POLYSILICIC ACID

*Yermakova L. N., Nuss P. V., Kasaikin V. A.,
Zezin A. B., Kabanov V. A.*

Summary

The interaction of poly-N,N'-dimethylaminoethyl methacrylate with sol of polysilicic acid has been studied in dilute aqueous solutions at various pH of the medium. The possibility of formation of both soluble and insoluble polycomplexes in this system is shown. The insoluble complexes are formed in alkaline and neutral media ($7 \leq \text{pH} \leq 9$), while in acidic media ($\text{pH} \approx 3$) the formation of soluble polycomplexes is observed. The essential role of interaction of ionized groups of polycation with ionized surface silanol groups of sol in the process of polycomplex formation is shown. The composition of polycomplexes depends on the degree of ionization both of silanol groups and of polybase units. The models of the structure of particles of soluble and insoluble polycomplexes are proposed and discussed.