

УДК 541.64:539.2:532.77

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЗОЛЕЙ ПОЛИКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ И НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1993 г. И. А. Аверочкина*, И. М. Паписов*, В. Н. Матвиенко**

*Московский автомобильно-дорожный институт (технический университет)
125829 Москва, Ленинградский пр., 64

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 15.04.93 г.

Получены фазовые диаграммы смесей водных растворов золей поликремниевой кислоты с диаметром частиц 27 - 110 нм и полимеров – поли-N-винилпирролидона, полизтиленгликоля, полиакриловой и полиметакриловой кислот. В зависимости от концентрации компонентов, диаметра частиц золя, длины цепей полимера и pH среды продукты взаимодействия золь–полимер могут быть растворимы, выделяясь в отдельную фазу либо представляют собой гель. Выше определенного для каждой пары золь–полимер значения pH среды взаимодействие между компонентами отсутствует. Отмечено образование двух типов гелей: прозрачных, механически наиболее прочных, восстанавливающихся после разрушения (механического или за счет изменения pH среды), и непрозрачных, разрушающихся необратимо. Формированию гелей первого типа способствуют сопоставимые концентрации частиц золя и полимера, сопоставимые средние размеры макромолекулярных клубков и средние расстояния между частицами золя и относительно слабые взаимодействия сегментов полимера с поверхностью частиц золя. Обсуждена модель трехмерной термодинамически устойчивой пространственной сетки, образующейся при взаимодействии золь–полимер в растворах.

Известно, что силанольные группы на поверхности кремнеземных частиц способны связываться с макромолекулами как за счет электростатических взаимодействий, так и за счет образования водородных связей [1, 2]. В ряде случаев при этих взаимодействиях наблюдали образование гелеобразных продуктов [3, 4].

Цель настоящей работы – изучение зависимости структурообразования (главным образом образования сплошных гелей) в водном растворе золя поликремниевой кислоты (ПКК) и линейного полимера от различных факторов: строения полимера, длины его цепей, размера частиц золя ПКК, реакционной среды и концентрации компонентов. В качестве комплексообразующих полимеров использовали поли-4-винилпирролидон (ПВП), полизтиленгликоль (ПЭГ), полиакриловую (ПАК) и полиметакриловую (ПМАК) кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Узкие фракции золей ПКК с размером частиц 27, 47 и 110 нм, полученные по методу [2], синтезировали на кафедре коллоидной химии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева. ПВП с $M = 8 \times 10^3$ (получен во Всероссийском пищевом институте), 4×10^4 и 3.6×10^5 ("Даиши", Япония) и ПЭГ с $M = 4 \times 10^4$ ("Шукерт", ФРГ) использовали без дополнительной очистки. ПАК и ПМАК получали радикаль-

ной полимеризацией по методу [5]; их ММ определяли вискозиметрически по формулам $[\eta] = 1.05 \times 10^{-4} M^{0.54}$ в 2 N NaOH (ПАК) и $[\eta] = 6.6 \times 10^{-4} M^{0.5}$ в 0.002 N HCl (ПМАК) [5].

Размеры частиц золей определяли методом квазиволнового светорассеяния на приборе фирмы "Малверн" (Англия). pH растворов устанавливали с помощью 1 N NaOH и 1 N HCl и измеряли прибором pH 362. Смеси растворов полимеров готовили, используя 20%-ные растворы золей ПКК и 5%-ные растворы полимеров. Максимальное расстояние между экспериментальными точками на фазовых диаграммах составляло 2% по ПКК и 0.5% по полимеру. За сформировавшийся гель принимали связнодисперсную структуру, заполняющую весь объем системы. Прочность гелей определяли на приборе "Инстрон" (Англия) методом фиксации предельного напряжения сдвига пластины в объеме геля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Системы неионогенный полимер–золь ПКК

При смешении водных растворов ПВП либо ПЭГ и золей ПКК происходит, в зависимости от условий, образование нерастворимого комплекса, сплошного геля либо однородного раствора.

На рис. 1 для примера приведены фазовые диаграммы смесей растворов ПВП и ПКК, полученные при варировании молекулярной массы полимера, размера частиц золя и pH среды.

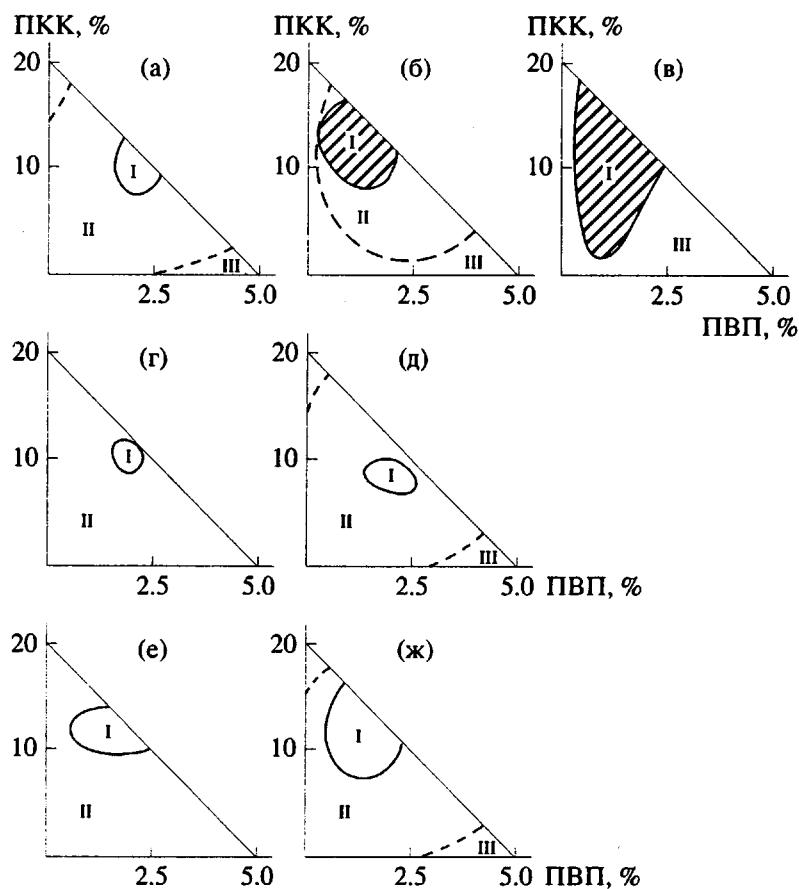


Рис. 1. Фазовые диаграммы смесей растворов ПВП и золей ПКК. I – сплошной гель, II – расслоение на две фазы, III – раствор. Молекулярная масса ПВП 3.6×10^5 (а - д); 4×10^4 (ж) и 8×10^3 (е). Диаметр частиц золя ПКК 27 (а - в, е, ж), 47 (д) и 110 нм (г). рН среды 2 (а), 6 (б, г - ж) и 9 (в). Заштрихованные и незаштрихованные области I – гели типа А и Б соответственно (схемы).

Из рис. 1 видно, что область концентраций полимера и золя, при которых наблюдается формирование сплошного геля, зависит от условий. Размер этой области увеличивается с уменьшением размера частиц золя (ср. рис. 1г, 1д и 1б) и ростом рН среды (ср. рис. 1а, 1б и 1в). Аналогично ведут себя системы ПЭГ-ПКК.

От размера частиц золя, рН среды, а также длины цепей полимера зависит характер гелей, образующихся при смешении растворов полимеров и золей ПКК. Они могут быть либо устойчивы (гели типа А, рис. 1б, 1в), т.е. обратимо разрушаются и восстанавливаются при варьировании рН или механическом воздействии, либо неустойчивы (гели типа Б, рис. 1а, 1г - 1ж), т.е. необратимо разрушаются при тех же воздействиях. Формированию геля типа А способствуют большие длины цепей полимеров, малые размеры частиц золя и высокие значения рН. Гели типа А однородны, полупрозрачны и характеризуются относительно высокой механической прочностью; гели типа Б непрозрачны, хрупки, их механическая прочность значительно ниже (таблица),

а разрушение в большинстве случаев сопровождается разделением системы на две фазы.

Известно, что в водных средах устойчивость стабилизированных водородными связями поли-

Прочность гелей ПКК-полимер в зависимости от природы полимера, его молекулярной массы и рН среды (диаметр частиц золя 27 нм)

Полимер	$M \times 10^{-3}$	Предельное напряжение сдвига ($\text{г}/\text{см}^2$) при рН среды			
		2.0	4.5	6.0	9.0
ПВП	8	0.10	-	0.30	-
	40	0.20	-	0.30	-
	360	0.75	-	3.30	1.00
ПЭГ	40	-	0.81	0.90	-
ПАК	700	-	0.20	0.31	-
	2000	-	0.35	0.64	-
ПМАК	420	-	0.50	0.70	-

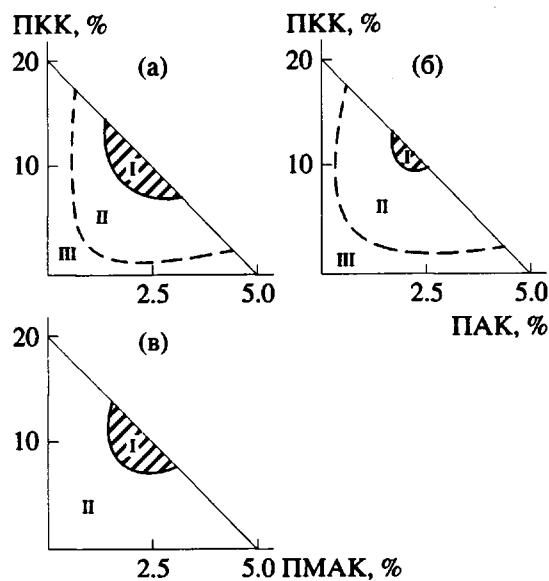


Рис. 2. Фазовые диаграммы смесей растворов золей ПКК с ПАК (а, б) и ПМАК (в) при pH 4; диаметр частиц 27 (а, в) и 47 нм (б). Заштрихованные и незаштрихованные области I – гели типа А и Б соответственно (схемы).

комплексов, например поликомплексов ПВП и ПЭГ с поликарбоновыми кислотами, понижается вплоть до полной диссоциации на макромолекулярные компоненты с ростом степени ионизации полимерной кислоты [6]. Аналогичным образом увеличение степени ионизации ПКК при повышении pH среды может приводить к ослаблению взаимодействия полимер–частица и далее к полной диссоциации комплексов.

Гели, образованные ПВП, ПЭГ и золями ПКК, растворяются с увеличением pH. Например, растворение геля, образованного ПВП макромолекулярной массы 3.6×10^5 и золем ПКК с диаметром частиц 27 нм, наблюдается при pH ~ 9.5.

В свою очередь усиление взаимодействий между макромолекулами и частицами золя при понижении pH среды приводит к резкому уменьшению объема геля и разделению системы на две фазы.

При малых концентрациях компонентов либо избытке одного из них даже при низких pH среды выделения фазы комплекса не наблюдается и раствор остается однородным (рис. 1, области III). Размер области III увеличивается с ростом длины цепей полимера, уменьшением размера частиц и ослаблением взаимодействия полимер–частица (т.е. с увеличением pH).

При большой длине цепей, малом размере частиц и при pH, близком к pH разрушения комплекса (т.е. в условиях слабых взаимодействий полимер–частица), вообще не наблюдается выделения

комплекса в отдельную фазу, т.е. область II отсутствует (рис. 1в).

Расторимость комплексов может быть обусловлена малой концентрацией комплекса, образованием “нестехиометрических” комплексов при избытке одного из компонентов, а при слабых взаимодействиях полимер–частица (т.е. при повышенных значениях pH) – большим размером не связанных с частицей участков полимерной цепи (“хвостов”, “петель”), существующих со связанными участками в результате равновесия, реализуемого внутри частицы комплекса. Ослабление взаимодействия полимер–частица за счет повышения pH среды при любом варианте должно вызывать увеличение области растворимости комплексов, что и наблюдается на опыте (ср. рис. 1а - 1в).

Как и в случае ионизации карбоксильных групп поликомплексов поликарбоновых кислот с ПВП и ПЭГ, частичная ионизация силанольных групп на поверхности частиц ПКК может привести к полной потере устойчивости комплекса и его диссоциации на компоненты. По-видимому, именно этим обусловлено растворение гелей, образованных высокомолекулярным ПВП и наиболее мелкими частицами ПКК при pH ~ 9.5.

Системы поликарбоновая кислота–золь ПКК

Системы ПАК–ПКК и ПМАК–ПКК в водных средах ведут себя аналогично смесям растворов золей ПКК с ПВП и ПЭГ. При этом размеры области существования сплошного геля и его механическая прочность зависят от тех же параметров (рис. 2, таблица). Эти гели разрушаются (расторяются) при повышении pH до 6.5 и выше и восстанавливаются при снижении pH до исходного значения.

Прочность гелей растет с увеличением длины цепей полимера и pH среды (таблица). После механического разрушения сплошная структура при pH ~ 6 восстанавливается. При низкой концентрации одного или обоих компонентов в системе ПАК–ПКК разделения на фазы не происходит, раствор остается прозрачным (рис. 2а, 2б, область III).

Поскольку ПАК и ПМАК являются более сильными кислотами, чем ПКК, при повышении pH разрушение комплексов ПАК–ПКК и ПМАК–ПКК должно происходить в области титрования карбоксильных групп соответствующих поликислот. Найденные значения pH ~ 6.5 согласуются с этим. Аналогичным образом для указанных комплексов справедливы все рассуждения, касающиеся возможности их перехода в растворимое состояние. Следует иметь в виду, что способность комплексов ПМАК–ПКК к растворению без полной диссоциации на компоненты должна быть ниже, чем комплексов ПАК–ПКК

(ср. рис. 2а, 2б и 2в), из-за более высокой гидрофобности макромолекул ПМАК.

О механизме гелеобразования

Можно представить разные механизмы формирования сплошной пространственной сетки при взаимодействии макромолекул с частицами золя.

Один механизм может реализоваться в результате агрегации плохо растворимых участков макромолекул, связанных с поверхностью частиц золя, как показано ниже

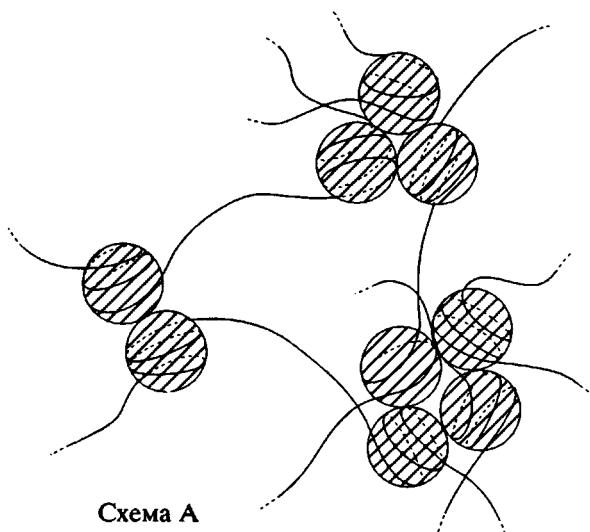


Схема А

Необходимыми условиями гелеобразования в этом случае являются достаточно высокая концентрация полимера (выше концентрации кроссвера) и большая длина его цепи в сравнении с размером частицы золя, чтобы на одной макромолекуле могло разместиться не менее двух таких частиц. Эта схема аналогична предложенной в работе [7] для объяснения гелеобразования при матричной конденсации мочевины и формальдегида на ПАК.

Другой механизм

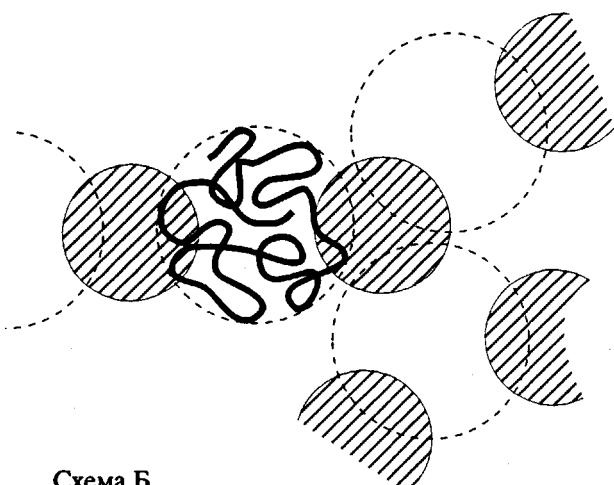


Схема Б

может быть реализован при близких концентрациях частиц золя и молекул полимера, сопоставимых по величине средних расстояниям между частицами и средних размерах макромолекулярных клубков, а также при концентрации полимера, близкой к концентрации кроссвера и выше.

При слабых взаимодействиях между компонентами вблизи границы устойчивости комплекса область II на фазовой диаграмме может отсутствовать, т.е. раствор при соблюдении указанных выше условий может переходить в гель, что наблюдается на опыте (рис. 1в). Равновесная структура такого типа аналогична термодинамически устойчивым гелям, которые возникают в растворах слабовзаимодействующих макромолекул с образованием интерполимерных комплексов [8]. Усиление взаимодействий полимер–частица либо полимер–полимер в таких системах должно привести к коллапсу гелей либо их разрушению; для интерполимерных комплексов это отмечали в работе [9].

Грубая оценка показывает, что для ПВП с $M = 3.6 \times 10^5$ и золя ПКК с диаметром частиц 27 нм в области существования геля типа А концентрации частиц золя и макромолекул находятся в пределах одного порядка ($10^{19} - 10^{20} \text{ л}^{-1}$), а среднее расстояние между частицами и средний размер макромолекулы сопоставимы (порядка 500 Å), что соответствует схеме Б. (Средние размеры клубков макромолекул оценивали из величин характеристической вязкости ПВП, рассчитанных по формуле $[\eta] = 1.4 \times 10^{-4} M^{0.7}$ [10].)

При тех же концентрациях компонентов, но для более крупных частиц золя (т.е. больших расстояниях между частицами) либо при меньших длинах макромолекул эти условия не выполняются. В таких случаях пространственная сетка может возникать за счет редких связей между агрегатами из комплексно-связанных макромолекул и частиц золя. К аналогичной неравновесной структуре может приводить усиление взаимодействий полимер–частица в результате развития последовательностей связей между ними и практического блокирования частицы одной макромолекулой. Эти гели должны быть неоднородны и характеризоваться низкой прочностью, что наблюдается на опыте.

Что касается систем ПАК–ПКК и ПМАК–ПКК, то даже при длинах цепей макромолекул поликислот, соизмеримых с длиной цепей ПВП, их размеры в области $\text{pH} \sim 6$ должны быть значительно больше из-за сильного набухания клубков частично заряженных макромолекул. Именно по этой причине, по-видимому, устойчивые гели в данных системах формируются при диаметре частиц как 27, так и 47 нм (рис. 2). Таким образом, в системах полимер–золь при наличии взаимодействий между звеньями макромолекул и поверхностью частицы золя возможность формирования устойчивых сетчатых

структур (гелей) связана с размерами макромолекул и частиц золя, их концентрациями и степенью взаимодействия макромолекул и частиц друг с другом (т.е. реакционной средой). Это дает принципиальную возможность подбора условий для получения устойчивых гелей с данным размером частиц, либо данным размером макромолекул, либо тем и другим.

Авторы благодарят Ю.Г. Фролова за предоставленные образцы золей ПКК и Т.М. Карапутадзе за предоставленный ПВП с $M = 8.0 \times 10^3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермакова Л.Н., Фролов Ю.Г., Касаукин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 10. С. 2328.
2. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Т. 1. С. 397, 559.
3. Otsubo J., Watanabe K. // J. Colloid and Interface Sci. 1988. V. 122. № 2. P. 346.
4. Аверочкина И.А., Матвиенко В.Н., Паписов И.М. // Тез. IV Всесоюз. конф. "Водорастворимые полимеры и их применение". Иркутск, 1991. С. 165.
5. Katchalsky A., Eisenberg H. // J. Polym. Sci. 1951. V. 6. № 2. P. 145.
6. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
7. Papisov I.M., Kuzovleva O.E., Markov S.V., Litmanovich A.A. // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. № 2. P. 195.
8. Higgs P.G., Ball R.C. // J. phys. France. 1989. V. 50. № 21. P. 3285.
9. Iliopoulos I., Audebert R. // Eur. Polym. J. 1988. V. 24. P. 171.
10. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 431.

Gelation of Aqueous Sols of Polysilicic Acid with Some Polymers

I. A. Averochkina*, I. M. Papisov*, and V. N. Matvienko**

*Moscow Automobile and Transport Institute, Bol'shaya Semenovskaya ul. 38, Moscow, 105839 Russia

**Moscow State University, Moscow, 119899 Russia

Abstract – Phase diagrams of systems obtained by mixing sols of polysilicic acid with a particle size from 27 to 110 nm and polymers (poly-*N*-vinylpyrrolidone, polyethylene glycol, polyacrylic or polymethacrylic acids) in water were obtained. The products of the sol–polymer reaction were either water-soluble, insoluble, or gel-like, depending on concentration of the components, dimensions of the sol particles, length of the polymer molecules, and pH. At above-threshold pH values (specific for each sol–polymer system), no interaction between the components takes place. Two types of the gels were found: transparent ones showing higher mechanical strength and recovering after mechanical or pH-induced decomposition; and opaque ones, decomposing irreversibly. The following factors favor the formation of the first type of gel: (1) comparable concentrations of sol and polymer; (2) comparable sizes of macromolecular coil and mean interparticle distances; and (3) relatively weak interactions between macromolecular units and the surface of the sol particles. Two models of the thermodynamically stable three-dimensional network formed in the sol–polymer reaction are discussed.