

УДК 541(183.12+64)

ФЛОКУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ ПОЛИКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ ПОЛИ-N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

© 1994 г. Р. И. Калюжная, Х. Х. Хульчаев, В. А. Касаинин,
А. Б. Зезин, В. А. Кабанов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119899 Москва, Ленинские горы
Поступила в редакцию 09.08.93 г.

Методами седиментации и квазиупругого рассеяния лазерного света изучен процесс флокуляции коллоидного кремнезема (SiO_2) поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилатом (ПАЭМ) и строение образующихся флокул. Показано, что флокула состоит из частиц SiO_2 , на поверхности которых адсорбированы положительно заряженные полизелектролитные клубки. Промежутки между частицами золя заполнены водой: в ней растворены петли и свободные концы (хвосты) поликатионов. По существу флокула представляет собой сильно набухшую слабосшившую сетку ПАЭМ, наполненную частицами SiO_2 . Роль сшивок между макромолекулами поликатиона, образующих трехмерную сетку, выполняют солевые связи между звеньями ПАЭМ и поверхностными силанольными группами SiO_2 , стабилизирующие коллоидно-полизелектролитный комплекс. Образование флокул комплекса происходит вследствие агрегации макромолекул, иммобилизованных на поверхности частиц дисперсной фазы. В результате адсорбции звеньев макромолекулы ПАЭМ на поверхности коллоидных частиц существенно обедняется ее конформационный набор. Поэтому вода, будучи хорошим растворителем для свободных полимерных цепей, становится плохим растворителем свободных полимерных цепей, адсорбированных на коллоидных частицах. Как следствие, полимер выделяется в виде концентрированной микрофазы, увлекая в эту фазу связанные с ним частицы золя.

Проведенные ранее исследования взаимодействия между высокодисперсными золями и противоположно заряженными линейными полизелектролитами в водных средах [1 - 4] выявили глубокие аналогии в поведении этих систем и интерполимерных комплексов, образующихся в результате взаимодействия линейных полизелектролитов с белковыми глобулами [5, 6]. Для обоих в зависимости от соотношения компонентов наблюдается образование растворимых (при избытке линейных полионов) и нерастворимых комплексов. Резкий переход между соответствующими состояниями системы происходит при строго определенном количественном соотношении взаимодействующих частиц. Поведение указанных систем имеет явные аналогии также и с образованием электростатических комплексов двух противоположно заряженных линейных полизелектролитов и в этом смысле может рассматриваться в общем контексте теории кооперативных интерполизелектролитных реакций [7, 8]. Образование нерастворимого комплекса, состоящего из частиц золя и цепей линейного полизелектролита, тождественно явлению флокуляции. Следовательно, явление флокуляции коллоидных дисперсий противоположно заряженными полизелектролитами можно рассматривать как частный случай интерполизелектролитной реакции, а саму флокулу — как разновидность коллоидно-полизелектролитного комплекса (КПЭК). Такой подход пред-

ставляется нам весьма плодотворным и с научной и с практической точек зрения. Мы надеемся развить его в этой и последующих публикациях.

Цель настоящей работы — определение характеристик и состава флокул КПЭК, образующихся в результате взаимодействия высокодисперсного золя поликремниевой кислоты (SiO_2) с поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилатом (ПЭМА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны фракция ПЭМА, полученная по методике [9] с $M_w = 8.5 \times 10^4$, измеренной методом рэлеевского светорассеяния при помощи малоуглового лазерного фотометра КМХ-6 ДС фирмы "Milton Row" (США) в 0.01 N NaBr, и практически моно-дисперсный золь SiO_2 с радиусом частиц $R_s = 13$ нм, измеренным методом квазиупругого рассеяния лазерного света (КУРЛС) при помощи гониометра SP-81 фирмы "ALV" (ФРГ) (угол рассеяния 90°, источник света Не-Не-лазер, длина волны падающего света 633 нм. Все измерения проводили при 20°C).

Электрофоретическую подвижность частиц золя SiO_2 и флокул КПЭК измеряли методом КУРЛС на приборе "Zetasizer 2c" фирмы "Malvern" (Англия), используя цилиндрическую ячейку длиной 5 см, к концам которой приложено напряжение 100 В. Автокорреляционную функцию

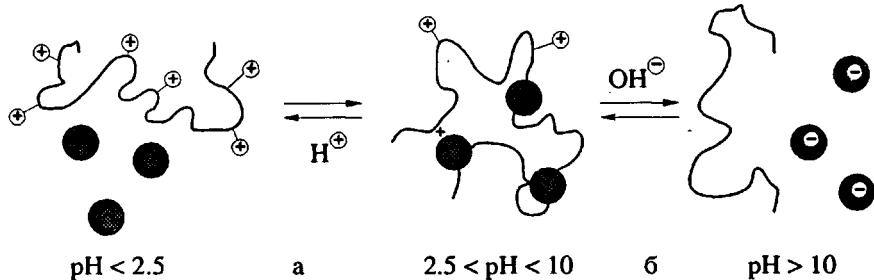


Схема I

флуктуации интенсивности рассеяния света определяли с помощью коррелометра "Correlator K-7032-OS" фирмы "Malvern" (Англия).

Флокуляцию золей SiO_2 под влиянием ПЭМА изучали методом седиментации в водных системах. Коэффициент седиментации флокул КПЭК измеряли в центрифуге "Spinco-E" фирмы "Beckman" (ФРГ) при скорости вращения ротора 3000 об/мин, используя технику сканирования с оптической системой регистрации при длине волн излучения 260 нм. При этом изменение оптической плотности системы вдоль ячейки обусловлено рассеянием света частицами КПЭК. Коэффициент седиментации S определяли из скорости движения границы, используя известное соотношение [10]:

$$S = \Delta R / R_0 \Delta t \omega^2,$$

где $\Delta R = R - R_0$, R_0 и R – расстояния границы от оси вращения в начальный момент времени t_0 и в момент времени t соответственно ($\Delta t = t - t_0$), ω – угловая частота вращения ротора центрифуги. Концентрация ПЭМА в рабочем растворе составляла 8×10^4 г/100 см³, т.е. была на 3 порядка ниже средней концентрации звеньев в клубке ПЭМА.

$$C^{\star} = 100 \bar{M}_w / (4/3) \pi R_h^{-3} N_A = 0.4 \text{ г/дл},$$

где $R_h = 20$ нм – средний гидродинамический радиус клубка ПЭМА, определенный методом КУРЛС при pH 3 и концентрации NaCl 0,005 моль/л, N_A – число Авогадро. Таким образом, в исходном растворе полиэлектролита поли-

мерные клубки не перекрываются, т.е. раствор является разбавленным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что при смешении золя SiO_2 с растворами протонированных полимерных аминов в результате кооперативной реакции соединения между линейными поликатионами и отрицательно заряженными частицами золя образуются частицы нового КПЭК, показанные на схеме I.

Из схемы I следует, что КПЭК существует в ограниченном интервале $2.5 < \text{pH} < 10$. Он не образуется в сильно щелочных средах из-за уменьшения степени протонирования слабого полиоснования – ПЭМА (Iб) и в сильно кислых средах из-за подавления диссоциации силанольных групп (Iа).

В настоящей работе исследовали флокулы КПЭК в системе золь SiO_2 – ПЭМА, полученные при ионной силе раствора $I = 0.005$ (NaCl) и рН 3. При этих условиях практически все звенья ПЭМА протонированы, и в системе образуются КПЭК характеристического состава $\Phi_{\text{хар}}$, выраженного в терминах отношения количества поверхностных силенольных групп к количеству звеньев полимера, включенных в частицы КПЭК, $\Phi = [\text{SiOH}]/[\text{ПЭМА}]$.

Из данных о подвижности спиновых меток, ко-
валентно связанных с цепями ПЭМА в КПЭК [2],
следует, что при pH 3 не более 30% звеньев
поликатиона образуют солевые связи с группами
 SiOH на поверхности частиц золя SiO_2 . Ос-
тальные звенья располагаются в петлях и хвос-
тах, таким образом, фрагмент частицы КПЭК
можно представить схемой II [2].

При такой адсорбции поликатионов на поверхности отрицательно заряженных частиц золя SiO_2 следует ожидать изменения знака заряда образующихся полимер-коллоидных частиц [11]. Нами обнаружено, что при взаимодействии частиц золя SiO_2 , имеющих при pH 3 ζ -потенциал, равный -40 мВ, с поликатионами ПЭМА образуются флокулы, ζ -потенциал которых равен $+20$ мВ. Заряд флокул КПЭК обусловлен зарядом звеньев полиамина, включенных в петли и хвосты. Величина ζ , рассчитанная из электрофоретической

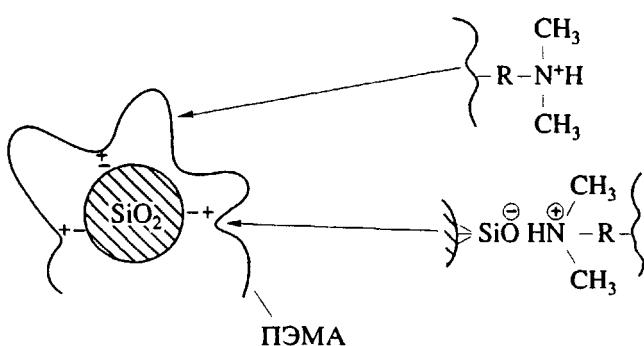


Схема II

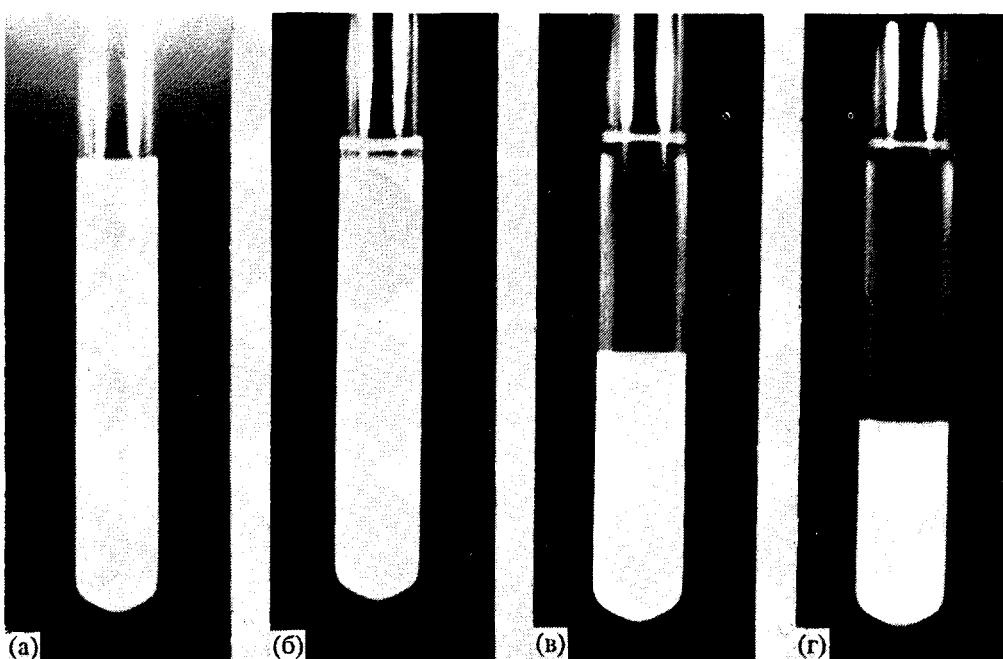


Рис. 1. Стадии процесса седиментации флокул КПЭК в системе SiO_2 ($R_3 = 13 \text{ нм}$) – ПЭМА ($\bar{M}_w = 8.5 \times 10^4$) при $\text{pH} 3$. Фотографии пробирок с реакционными смесями состава $\Phi_{\text{хар}} = 6$ выполнены через 0 (а), 20 мин (б), 4 (в), 8 ч (г) после смешения реагентов. $c_{\text{ПЭМА}} = 0.016 \text{ г/дл}$.

подвижности флокул, является эффективной, так как понятие ζ -потенциала для заряженной частицы требует определения границы, на которой распределяется заряд частицы. Для флокулы КПЭК, фрагмент которой представлен на схеме II, не представляется возможным указать такую границу.

Флокулы КПЭК представляют собой частицы новой коллоидной фазы, включающей как полимер, так и золь. При составе реакционной смеси, совпадающем с $\Phi_{\text{хар}}$, весь золь и весь полимер оказываются в составе КПЭК и отсутствуют в равновесной жидкости – дисперсионной среде.

Процедура получения нерастворимого КПЭК характеристического состава сводится к прямому смешению соответствующих количеств золя SiO_2 и раствора ПЭМА. Внешне процесс флокуляции проявляется в однородном постепенном помутнении смеси двух изначально прозрачных растворов после смешения. Через несколько минут появляется четкая граница между верхним прозрачным слоем и нижним мутным. Эта граница медленно перемещается вниз, и через 8–10 ч система приходит к состоянию седиментационного равновесия, которое характеризуется определенным и неизменным во времени соотношением объемов верхнего прозрачного и нижнего мутного слоев. Оба слоя – подвижные жидкости. При этом весь введенный в реакцию золь SiO_2 и весь ПЭМА оказываются в нижнем мутном слое, т.е. включены во флокулы. Различные стадии этого процесса представлены фотографиями пробирок с реак-

ционными смесями, выполненными через различные промежутки времени после смешения реагентов (рис. 1).

На рис. 2 приведены зависимости размеров образующихся флокул КПЭК в системе ПЭМА–золь SiO_2 от времени при различных концентрациях реагентов, взятых в характеристических соотношениях при $\text{pH} 3$. Размер образовавшихся флокул R_ϕ значительно превосходит размеры частиц золя SiO_2 и определяется концентрацией реагентов. Рост размеров флокул во времени происходит сравнительно медленно, и кривые $R_\phi - t$ имеют тенденцию к насыщению. При малых концентрациях КПЭК изменение размеров флокул происходит настолько медленно, что в течение продолжительного времени можно считать размеры флокул неизменными.

Процесс формирования и характеристики единичных флокул изучены в настоящей работе методами рассеяния света и седиментационного анализа.

Масса отдельной флокулы определена нами методом седиментационного анализа. Константа седиментации S_0 отдельной флокулы связана с ее эффективной массой (m_ϕ^{eff}) и радиусом гидродинамически эквивалентной ей сферы R_ϕ соотношением

$$m_\phi^{\text{eff}} = 6\pi\eta R_\phi S_0, \quad (1)$$

где η – вязкость воды, равная 10^{-2} П. Величина S_0 , определенная из данных по скорости седиментации флокул, составляет 4.3×10^{-9} с.

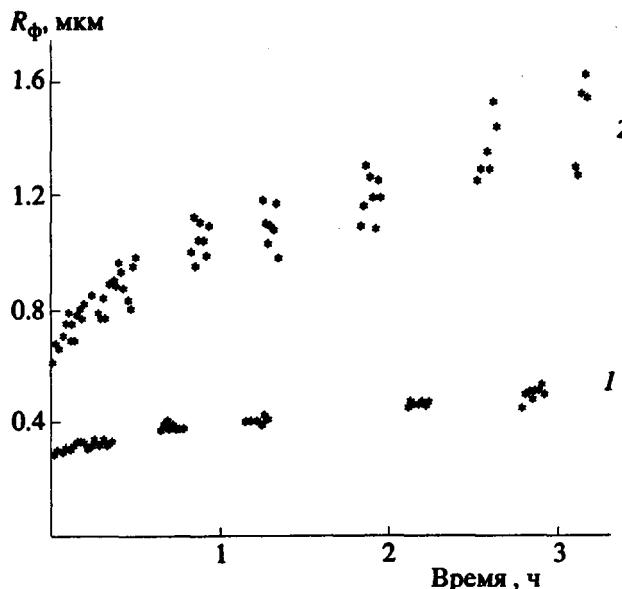


Рис. 2. Зависимости размеров флокул КПЭК R_ϕ в системе SiO_2 ($R_3 = 13 \text{ нм}$)–ПЭМА ($M_w = 8.5 \times 10^4$) от времени при концентрации реагентов 0.004 (1) и 0.008 г/дл (2), pH 3, $\Phi_{\text{хар}} = 6$.

На рис. 3а приведены седиментограммы флокул КПЭК SiO_2 –ПЭМА, полученных при pH 3 и концентрации КПЭК 0.03 г/дл и выдержаных в течение 1 мин. Выбранный нами концентрационный режим должен был удовлетворять двум условиям: изменение размеров флокул во времени должно быть минимальным, а также система должна оставаться чувствительной для седиментационного анализа. На рис. 3б показаны зависимости путь–время для точки на седиментограмме, отвечающей значению $c = c_0/2$. Из рис. 3б следует, что в течение времени измерения частицы КПЭК седиментируют с постоянной скоростью. Это еще раз свидетельствует об отсутствии изменений массы флокул, образовавшихся на первой быстрой стадии процесса в выбранных временных и концентрационных режимах измерений.

Величина $R_\phi = 4 \times 10^2 \text{ нм}$ была независимо рассчитана нами из значения коэффициента диффузии D_0 , измеренного методом КУРЛС при концентрации КПЭК 0.03 г/дл состава $\Phi_{\text{хар}}$. В течение времени (2 - 4 мин), необходимого для получения корреляционной функции и соответственно для измерения размера флокул КПЭК при этой концентрации, изменением размеров флокул можно пренебречь (рис. 2, кривая 2). Объем такой флокулы V_ϕ равен

$$V_\phi = (4/3)\pi R_\phi^3 = 2.68 \times 10^{-13} \text{ см}^3. \quad (2)$$

Эффективная масса флокулы m_ϕ^{*} , рассчитанная по уравнению (1), равна $3.2 \times 10^{-14} \text{ г}$. Если флокула непротекаема, то ее истинная масса m_ϕ

превышает m_ϕ^{*} на величину, равную массе воды, вытесненной флокулой объема V_ϕ :

$$\begin{aligned} m_\phi &= m_\phi^{*} + V_\phi d_{H_2O} = \\ &= m_\phi^{*} + (4/3)\pi R_\phi^3 d_{H_2O} = 3.0 \times 10^{-13} \text{ г} \end{aligned} \quad (3)$$

(плотность воды d_{H_2O} при 20°C принята равной 1 г/см³). Рассчитанная таким образом масса флокулы почти на 5 порядков больше, чем масса частицы исходного золя SiO_2 , равная $m_3 = (4/3)\pi R_3^3 d_3 = 4.0 \times 10^{-18} \text{ г}$, где $d_3 = 2.2 \text{ г/см}^3$ – плотность золя SiO_2 [12].

Зная массу флокулы, ее размер и состав КПЭК, можно определить содержание воды, концентрацию звеньев ПЭМА c и число частиц золя N в объеме флокулы. Пренебрегая очень малой объемной долей линейного полимера, которая не превышает 0.01, объем флокулы можно представить в виде суммы объемов, занятых водой V_{H_2O} и частицами золя SiO_2 V_3 .

$$V_\phi = V_{H_2O} + NV_3, \quad (4)$$

где $V_3 = 1.8 \times 10^{-18} \text{ см}^3$ – объем одной частицы исходного золя. Масса флокулы m_ϕ также может быть приближенно представлена как сумма массы воды m_{H_2O} , содержащейся во флокуле, и массы включенных в нее частиц золя SiO_2

$$m_\phi = m_{H_2O} + Nm_3. \quad (5)$$

Совместное решение уравнений (3) и (4) с учетом $m_{H_2O} = V_{H_2O}d_{H_2O}$ дает выражение для числа частиц золя SiO_2 , включенных в единичную флокулу

$$N = (m_\phi - V_\phi d_{H_2O})/(m_3 - V_3 d_{H_2O}). \quad (6)$$

Подставляя соответствующие величины, получаем $N = 1.5 \times 10^4$. Зная N , легко найти объемную долю воды V_{H_2O}/V_ϕ в единичной флокуле, которая оказывается равной 0.9. Флокула включает $V_{H_2O} = 0.9 \times 2.68 \times 10^{-13} \text{ см}^3 = 2.4 \times 10^{-13} \text{ см}^3$ воды. В этом объеме распределены звенья ПЭМА, часть из которых (около 30%) адсорбирована на поверхности золя SiO_2 . Среднюю весовую концентрацию ПЭМА во флокуле (в расчете на все звенья) можно найти, пользуясь уравнением

$$c = 100M_{3w}N4\pi R_3^2/(2 \times 10^{-15}\varPhi V_{H_2O}N_A) = 0.9 \text{ г/дл}, \quad (7)$$

где M_{3w} – молекулярная масса мономерного звена ПЭМА, $2 \times 10^{-15} \text{ см}^2$ – площадь поверхности частицы золя, приходящаяся на одну силанольную группу [13]. Величина $c = 0.9 \text{ г/дл}$ в ~1000 раз превышает среднюю концентрацию ПЭМА в исходной системе $c_0 = 8 \times 10^4 \text{ г/дл}$ и примерно вдвое превышает его концентрацию $c^* = 0.4 \text{ г/дл}$, выше ко-

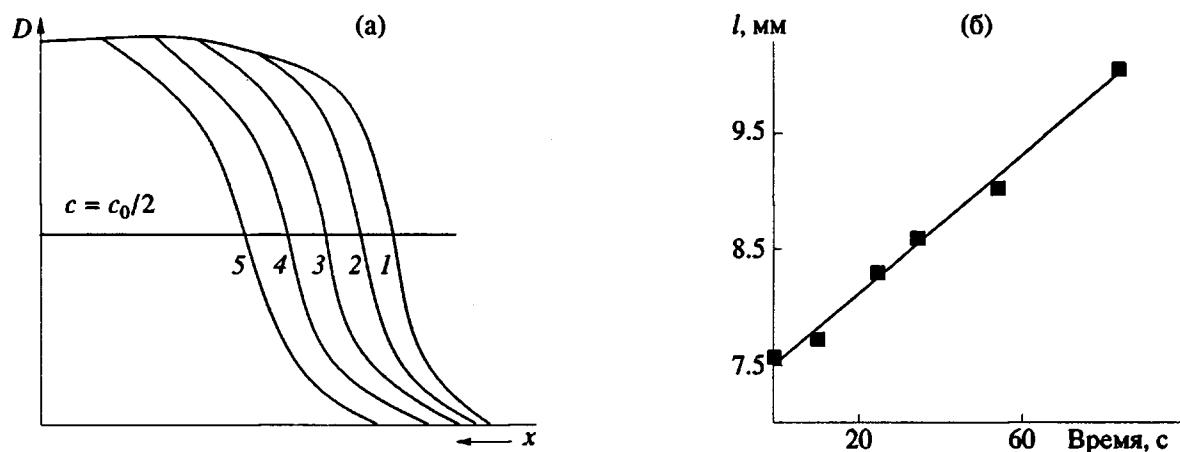


Рис. 3. Седиментограммы флокул КПЭК ПЭМА ($\bar{M}_w = 8.5 \times 10^4$) – золь ($R_3 = 13$ нм) (а) и зависимость путь–время для точки, отвечающей значению $c = c_0/2$ на седиментограмме флокул КПЭК (б). а : $\phi = 6$, $pH 3$, $\omega = 3000$ об/мин, $c_{\text{ПЭМА}} = 0.008$ г/дл. Время $t = 0$ (1), 10 (2), 20 (3), 35 (4) и 55 с (5). D – оптическая плотность, l – пройденный путь.

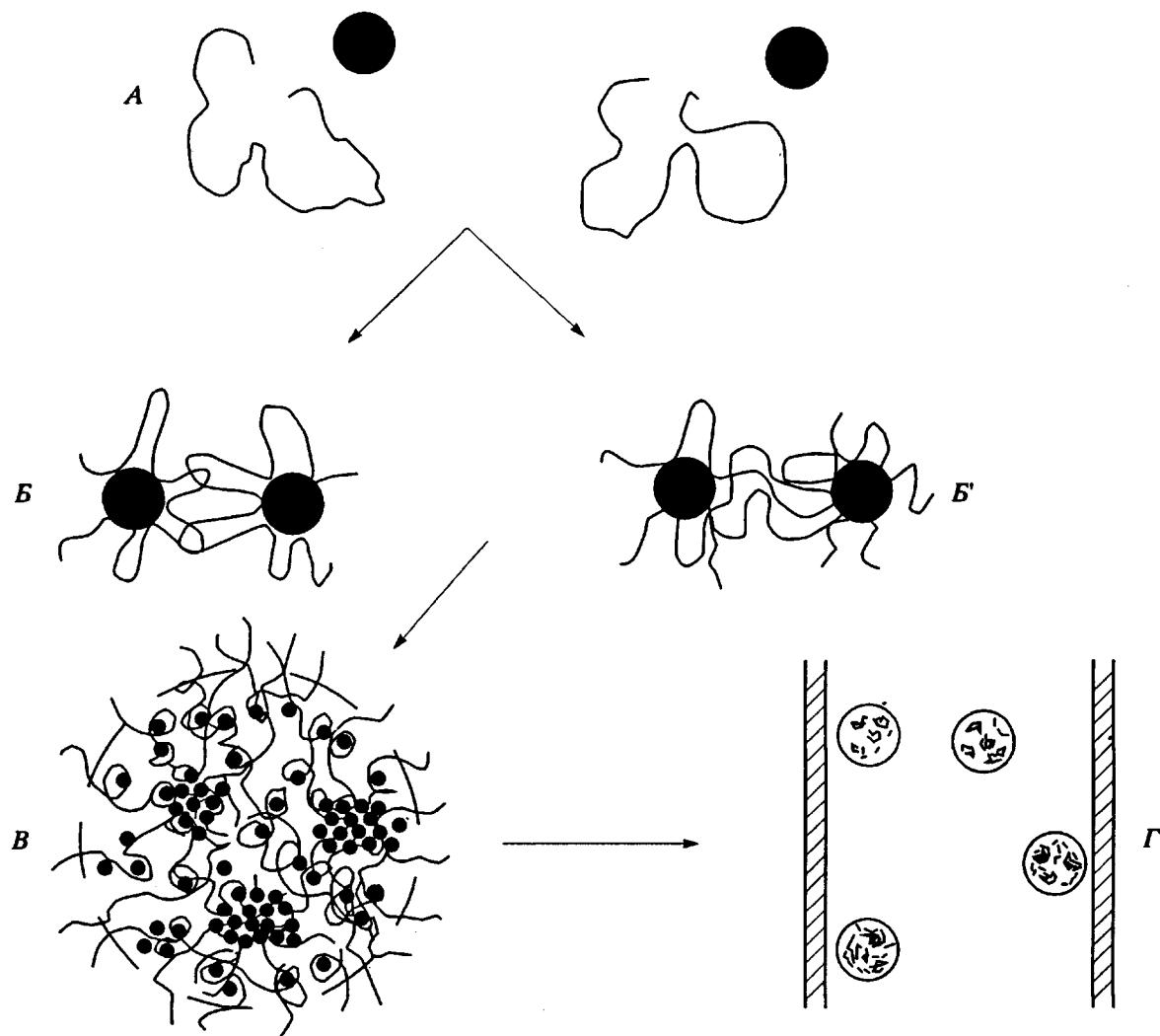


Схема III

торой происходит перекрывание клубков ПЭМА в растворе.

Ниже приведены основные физико-химические характеристики флокул КПЭК, образующихся в результате взаимодействия золя SiO_2 и ПЭМА (золь SiO_2 ($R_s = 13 \text{ нм}$), ПЭМА ($\bar{M}_w = 8.5 \times 10^4$, $R_h = 20 \text{ нм}$), $\Phi_{\text{хар}} = 6$, $[\text{КПЭК}] = 0.03 \text{ г/дл}$, $\text{pH} 3$, 0.005 M NaCl , 20°C).

Эффективный радиус флокулы \bar{R}_ϕ	$4 \times 10^2 \text{ нм}$
Эффективный объем флокулы \tilde{V}_ϕ	$2.68 \times 10^{-13} \text{ см}^3$
Масса флокулы m	$3.0 \times 10^{-13} \text{ г}$
Число частиц золя в одной флокуле N	1.5×10^4
Концентрация ПЭМА в объеме флокулы c	0.9 г/дл

Флокула состоит из частиц SiO_2 , на поверхности которых адсорбированы положительно заряженные полиэлектролитные клубки. Промежутки между частицами золя заполнены водой; в ней растворены петли и свободные концы (хвосты) поликатионов. По существу флокула представляет собой сильно набухшую слабо сшитую сетку ПЭМА, наполненную частицами SiO_2 . Роль связок между макромолекулами поликатиона, образующих трехмерную сетку, выполняют солевые связи между звеньями ПЭМА и поверхностными силенольными группами SiO_2 , стабилизирующие КПЭК. Образование флокул КПЭК происходит вследствие агрегации макромолекул, иммобилизованных на поверхности частиц дисперсной фазы. В результате адсорбции звеньев макромолекул ПЭМА на поверхности коллоидных частиц существенно обедняется ее конформационный набор. Поэтому вода, будучи хорошим растворителем для свободных полимерных цепей, становится плохим растворителем для цепей, адсорбированных на коллоидных частицах. Как следствие, полимер выделяется в виде концентрированной микрофазы, увлекая в эту фазу связанные с ним частицы золя.

Основываясь на описанных выше представлениях, можно предложить следующий механизм формирования флокулы из составляющих ее частиц, возможные стадии которого изображены на схеме III.

Состояние A отвечает исходной системе. В результате адсорбции поликатиона на поверхности коллоидных частиц в принципе могут возникнуть состояния (B) и (B') . Состояние (B) отвечает перекрыванию "петель" и "хвостов" макромолекул,

каждая из которых адсорбирована только на "своей" частице золя ПЭК. Стадия (B') соответствует состоянию, в котором макромолекулы принаследуют разным коллоидным частицам. Путем замещения одних электростатических контактов между звеньями ПЭМА и ионизованными силенольными группами на другие состояние (B) переходит в энтропийно более выгодное состояние (B') . Агрегация частиц КПЭК типа B и B' и более крупных агломератов, также образующихся в результате агрегации частиц B и B' , приводят к формированию флокул КПЭК типа B , которые и образуют концентрированный мутный слой (фрагмент Г схемы III и рис. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касаин В.А., Павлова Н.В., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 4. С. 888.
2. Ермакова Л.Н., Александрова Т.А., Касаин В.А., Нуц П.В., Вассерман А.М., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1845.
3. Касаин В.А., Павлова Н.В., Ермакова Л.Н., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 2. С. 452.
4. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Мустафаев М.И., Касаин В.А. // Polymeric Amines and Ammonium Salts / Ed. by Goethals E.J. Oxford: Pergamon Press, 1980. Р. 173.
5. Кабанов В.А., Евдаков В.П., Мустафаев М.И., Антипина А.Д. // Молекул. биология. 1977. Т. 11. № 3. С. 582.
6. Изумрудов В.А., Касаин В.А., Ермакова Л.Н., Мустафаев М.И., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1365.
7. Зезин А.Б., Луценко В.В., Рогачева В.Б., Алексина О.А., Калюжная Р.И., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 772.
8. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
9. Колесников П.С., Тевлина А.С., Скрипченко П.И., Страховская И.Г. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 9. С. 2139.
10. Лазуркин Ю.С. Физические методы разделения белков и нуклеиновых кислот. М.: Наука, 1976.
11. Ries H.E., Meyers B.L. // Science. 1968. V. 160. № 3835. Р. 1449.
12. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Т. 2.
13. Белоцерковский Г.М., Журавлев Л.Т., Колосенцев С.Д., Шенгелая К.Я. // Коллоид. журн. 1974. Т. 36. № 6. С. 1148.

Flocculation of Sols of Polysilicic Acid by Poly(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylate)

R. I. Kalyuzhnaya, Kh. Kh. Khulchaev, V. A. Kasaikin,
A. B. Zezin, and V. A. Kabanov

*Moscow State University
Moscow, 119899 Russia*

Abstract – Flocculation of colloidal silica (SiO_2) by poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) (PEMA) and the structure of the formed flocs were studied using sedimentation and quasi-elastic light scattering techniques. Floc was shown to consists of silica particles covered by the adsorbed polycation molecules. The gaps between sol particles are filled with water in which unbound polymeric segments – loops and tails – are dissolved. The floc represents highly swollen and weakly cross-linked PEMA network filled with SiO_2 particles. The salt linkages between PEMA units and surface silanol groups, which stabilize the colloid-polyelectrolyte complex, act as cross-links of three-dimentional network. Flocs are formed due to aggregation of the macromolecules adsorbed on the surface of colloidal particles. Adsorption of the macromolecular segments on the surface of the colloidal particles leads to considerable impoverishment of conformational set of macromolecules. Thus, the water, being a good solvent for the free polymer molecules, turns a poor solvent for the polymeric chains adsorbed on the particles. As a result, the polymer separates into the concentrated microphase, carrying the polymer-bound sol particles along into this phase.