

**ОБРАЗОВАНИЕ КОАЦЕРВАТОВ В СИСТЕМЕ КОЛЛОИДНЫЙ ДИОКСИД
КРЕМНИЯ – ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ**

Г. Г. БАЛАЯН, С. С. АЙРАПЕТЯН, М. А. МЕЛКУМОВ и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 VI 2000

Изучена коацервация в системе коллоидный диоксид кремния – поливиниловый спирт в интервале значений pH 2 ÷ 5. Установлена зависимость между количеством образовавшихся коацерватов и молекулярной массой полимера, а также содержанием в нем ацетатных групп. Показано, что коацервация происходит при определенном соотношении диоксид кремния – поливиниловый спирт в растворе, соответствующем полному экранированию гидрофильных поверхностных силанольных групп частиц коллоидного диоксида кремния адсорбированными молекулами поливинилового спирта.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 8.

Известно, что водорастворимые полимеры могут быть использованы для стабилизации или дестабилизации коллоидных растворов, а также придания им требуемых свойств [1-3]. Комбинации коллоидного диоксида кремния с поливиниловым спиртом (ПВС) и происходящее при этом адсорбционное взаимодействие изучены довольно обстоятельно [4-6]. Отмечено [4,5], что в области pH среды 2(3 при концентрациях ПВС, соответствующих образованию на поверхности коллоидных частиц диоксида кремния монослоя адсорбированных молекул полимера, имеет место коацервация коллоидной системы. Причем степень коацервации с ростом содержания ПВС проходит через максимум. Однако механизм рестабилизации коллоидной системы (т. е. разрушение и исчезновение коацерватов) не комментируется.

Кроме того, имеющиеся литературные данные не позволяют однозначно установить зависимость степени коацервации от таких важных параметров ПВС, как его молекулярная масса и содержание ацетатных групп.

Ранее при изучении адсорбционного взаимодействия в системе коллоидный диоксид кремния – ПВС [6] нами было замечено, что коацервация может иметь место и при более высоких значениях pH среды. Там же было показано,

что величины адсорбции зависят от pH среды, молекулярной массы полимера и содержания в нем ацетатных групп. Было предложено соотношение, связывающее предельные величины адсорбции – А (емкость монослоя) с молекулярной массой полимера – М и плотностью полимерных клубков – ρ (зависящей от содержания в них ацетатных групп):

$$A \approx (1/n) \cdot M^{1/3} \cdot \rho^{2/3},$$

где n – коэффициент, зависящий от формы макромолекул.

Если причиной коацервации является адсорбция, то она должна также зависеть от М и ρ (при фиксированных значениях pH среды).

Вышеуказанные вопросы требуют изучения в связи с возможностью получения в коацерватах микросферических частиц диоксида кремния, а также других материалов, синтез которых основан на золь-гель процессах [7].

В настоящей работе представлены результаты исследования коацервации в системе коллоидный диоксид кремния – ПВС в области pH 2÷5 в зависимости от молекулярной массы полимера и содержания в нем ацетатных групп.

Методика эксперимента

В работе использовали коллоидный диоксид кремния (деионизированный гидрозоль диоксида кремния с pH 2,5, полученный обработкой исходного щелочного гидрозоля катионообменной смолой КУ-2-8 в H⁺-форме) с удельной поверхностью частиц $2,3 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$ и содержанием диоксида кремния 25% масс. Он представляет собой монодисперсные, неагломерированные, сферические частицы диоксида кремния, диспергированные в воде, и синтезирован из раствора полисиликата натрия методом ионного обмена, описанным в [8].

Основные показатели использованных в работе различных типов ПВС представлены в таблице.

Были приготовлены водные растворы ПВС с концентрацией $50 \cdot 10^{-3} \text{ кг/л}$. Во всех экспериментах использовали только свежеприготовленные растворы, поскольку с течением времени при указанной концентрации возможно образование ассоциатов макромолекул ПВС.

Методика эксперимента заключается в следующем. В мерную емкость помещается определенное количество гидрозоля диоксида кремния и к нему при перемешивании добавляется заданный объем раствора ПВС. Объем полученной смеси доводится до метки дистиллированной водой; при этом во всех опытах концентрация гидрозоля по диоксиду кремния обеспечивается постоянной и равной 40 г/л. Более подробно методика приготовления исходных смесей гидрозоль диоксида кремния – ПВС описана в [6].

Основные показатели использованных поливиниловых спиртов

Наименование показателя	Марка ПВС		
	18/11	16/1	5/9
Динамическая вязкость 4%-ного водного раствора 20°C, <i>мПа·с</i>	18,4	16,9	4,8
Массовая доля ацетатных групп, %	10,8	0,7	6,6
Среднестатистическая молекулярная масса	65000	50000	25000
Растворимость в воде, %	99,5	99,5	99,5

Было замечено, что при содержании в смеси небольших количеств ПВС гидрозоль остается агрегативно устойчивым. По мере увеличения концентрации полимера в системе появляется вторая жидкая студнеобразная фаза, локализуемая в нижней части реакционной системы. Происходит образование коацерватной фазы, объем которой увеличивается с ростом концентрации ПВС. Для установления равновесия приготовленные смеси выдерживались в течение суток, затем производилось разделение фаз центрифугированием при ускорении 10000 g (в этих условиях обеспечивается полное разделение фаз) и в супернатанте гравиметрическим методом (погрешность определения 5%) определяли содержание диоксида кремния. По разности исходной и равновесной концентраций определяли долю диоксида кремния в коацерватной фазе в общем содержании диоксида кремния в системе (степень коацервации).

Все опыты были проведены при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены зависимости процентного содержания диоксида кремния в коацерватной фазе (относительно всего количества диоксида кремния в системе) от массового отношения $\text{SiO}_2/\text{ПВС}$ во всей системе для различных типов ПВС и различных значений pH среды. Характерной особенностью всех представленных кривых является наличие максимума содержания диоксида кремния в коацерватной фазе, соответствующего определенному массовому отношению $\text{SiO}_2/\text{ПВС}$ во всей системе, приблизительно равному 10(15). Наиболее сильно представленная зависимость проявляется в случае ПВС 18/11, имеющего наибольшую молекулярную массу и наибольшее содержание ацетатных групп. При значении отношения $\text{SiO}_2/\text{ПВС} \approx 10$ почти 80% всего диоксида кремния находится в коацерватной фазе. Рост pH приводит к резкому снижению степени коацервации (кр. 1-3 на рис. 1).

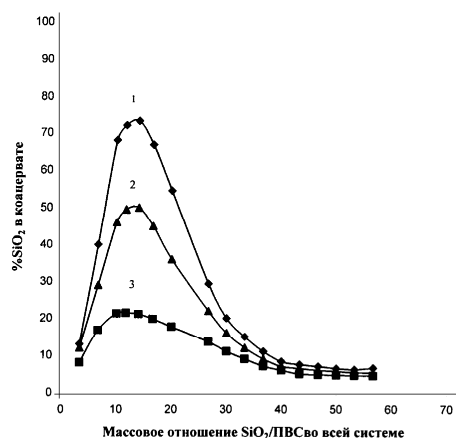


Рис. 1. Зависимость степени коацервации от массового отношения $\text{SiO}_2/\text{ПВС}$ во всей системе для ПВС 18/11: кр. 1 – pH 2,0; кр. 2 – pH 3; кр. 3 – pH 5.

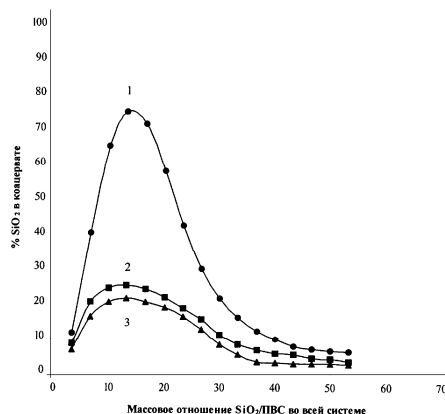


Рис. 2. Зависимость степени коацервации от массового отношения $\text{SiO}_2/\text{ПВС}$ во всей системе при pH 2,0: 1 – ПВС 18/11; 2 – ПВС 16/1; 3 – ПВС 5/9.

Анализ кр. 1 и 2 на рис. 2 показывает, что, несмотря на близость молекулярных масс (65000 и 50000), в присутствии ПВС 18/11 степень коацервации существенно выше, чем в присутствии ПВС 16/1. При близости молекулярных масс содержание ацетатных групп в ПВС 18/11 (10,8 масс.%) значительно превышает их содержание в ПВС 16/1 (0,7 масс.%). Это позволяет заключить, что с ростом содержания ацетатных групп в полимерной цепи растет и степень коацервации в системе гидрозолей диоксида кремния – ПВС. Об этом свидетельствует также то, что образование коацерватов при pH 5,0 наблюдается только в присутствии ПВС 18/11 (рис.1).

Учитывая вышеизложенное и анализируя кр. 2 (ПВС 16/1) и 3 (ПВС 18/11) на рис. 2, можно с достаточным основанием оценить характер влияния молекулярной массы полимера на степень коацервации коллоидного диоксида кремния. Более высокие значения степени коацервации в присутствии ПВС 16/1 (содержание ацетатных групп – 0,75 масс.%, M – 50000) по сравнению с ПВС 5/9 (содержание ацетатных групп – 6,6 масс.%, M – 25000) указывают на то, что поливиниловые спирты с большей молекулярной массой более эффективны в процессах формирования коацерватов.

С ростом адсорбции полимера происходит постепенное заполнение поверхности коллоидных частиц диоксида кремния сегментами полимерной цепи. Их гидрофильная часть (СНОН) образует водородные связи с поверхностными силанольными группами частиц гидрозоля диоксида кремния ($\equiv\text{SiOH}$), а гидрофобная часть направлена в сторону водной фазы. Образующийся на поверхности частиц диоксида кремния слой адсорбированных макромолекул ПВС приводит к постепенной гидрофобизации поверхности. Коацервация наступает, вероятно, тогда, когда большая часть поверхностных гидрофильных силанольных групп экранирована адсорбированными макромолекулами ПВС.

Рост содержания ПВС приводит к увеличению степени коацервации, которая достигает максимума при массовом отношении $\text{SiO}_2/\text{ПВС} \approx 10\div 15$. При дальнейшем увеличении содержания ПВС наблюдается рестабилизация коллоидного диоксида кремния (резкое уменьшение степени коацервации), что, очевидно, является следствием перераспределения макромолекул ПВС в поверхностном слое. Механизм этого явления достаточно сложен и требует дополнительного изучения.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что степень коацервации в системе коллоидный диоксид кремния – ПВС растет с ростом молекулярной массы полимера, содержания в нем ацетатных групп и падает с ростом значений pH среды. Именно так от указанных факторов зависит и адсорбция ПВС на поверхности частиц коллоидного диоксида кремния [6].

ԿՈԱՑԵՐՎԱՏՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ ԿՈԼԼՈԻԴԱՅԻՆ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԴԻՕՔՍԻԴ - ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Հ. Գ. ԲԱԼԱՅԱՆ, Ս. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Մ. Ա. ՄԵԼԿՈՒՄՈՎ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է կոագերվացիան կոլոիդային սիլիցիումի դիօքսիդ - պոլիվինիլային սպիրտ (ՊՎՍ) համակարգում pH 2÷5 և ՊՎՍ-ի կոնցենտրացիայի լայն տիրույթում:

Հաստատվել է, որ կոագերվացիայի աստիճանը աճում է ՊՎՍ-ի մոլեկուլային զանգվածի և նրանում ացետատային խմբերի պարունակության աճմանը զուգընթաց և նվազում է միջավայրի pH-ի արժեքների աճման հետ:

Կոագերվացիան տեղի է ունենում այն ժամանակ, երբ կոլոիդային սիլիցիումի դիօքսիդի մասնիկների մակերեսը պատվում է ՊՎՍ-ի ադսորբված և որոշակի կերպով ուղղորդված մակրոմոլեկուլների շերտով:

FORMATION OF COACERVATES IN THE COLLOIDAL SILICA – POLYVINYL ALCOHOL SYSTEM

H. G. BALAYAN, S. S. AYRAPETYAN, M. A. MELKUMOV and H. G. KHACHATRYAN

The coacervation in the colloidal silica – polyvinyl alcohol (PVA) in the range of pH values 2÷5 and wide range of PVA concentrations have been studied. The formation of coacervate phase was evaluated by coacervation level, which is part of silica in coacervate phase in comparison with overall content of silica in the system. All experiments proceeded at the room temperature.

It has been shown that coacervation level increases with the increasing of PVA molecular weight, content of acetate groups in it and decreases with the increasing of pH values. Above-mentioned peculiarities of coacervation are in correlation with peculiarities of adsorption interaction in the colloidal silica – PVA system.

The coacervation proceeds when the surface of colloidal silica particles cover by the layer of adsorbed and definitely oriented PVA macromolecules. In this time the polar groups of PVA macromolecules (-CHOH-) are oriented towards silanol groups ($\equiv\text{SiOH}$) of surface of colloidal silica particles and bind with them by hydrogen bonds. The part of PVA macromolecules, which take place out consist mainly from hydrophobic hydrocarbon segments. As the result the particles of silicon dioxide still hydrophobic and separate as coacervate phase.

With increasing of PVA contents in the system (when SiO_2/PVA relation is less than 10) the structure of adsorption layer destroy and coacervate phase disappears. Coacervation level reaches its maximum when adsorption of PVA macromolecules on the surface of colloidal silica particles reach maximal values. This corresponds to the SiO_2/PVA relation values in the whole system become equal approximately 10÷15.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Sayor M., Srenivas K.* // Science, 1990, v. 247, №4946, p. 1056.
- [2] *Moall S., Zarrouk H.* // J. of Materials Synthesis and Processing, 1999, v. 7, №3, p. 137.
- [3] *Балаян Г. Г., Хачатрян А.Г.* // Тезисы докладов Республиканского симпозиума “Химическая наука Армении на пороге XXI века”, Ереван, 18-20 мая 2000 года; Ереван, изд. НАН РА, с. 78.
- [4] *Thadros Th.F.* // J. of Colloidal and Interface Science, 1978, v. 64, №1, p. 36.
- [5] *Iler R.K.* // J. of Colloidal and Interface Science, 1979, v. 51, №3, p. 388.
- [6] *Балаян Г.Г., Вартикян Р.М., Айрапетян О.Х.* // Арм. хим. ж., 1989, т. 42, №1, с. 45.
- [7] *Айлер Р.* Химия кремнезема, М., Мир, 1982, ч. 2, с. 712.
- [8] *Балаян Г.Г., Гюльбемян Ж.Х., Карапетян А.А., Бабаян С.Г.* // А. с. СССР 1452789 (1989) // Б.И. 1990, №3.