

УДК 541.64

РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В ПОЛИКОМПЛЕКСНЫХ ГЕЛЯХ НА ОСНОВЕ СЛАБО СШИТОГО ПОЛИАНИОНА И ПОЛИ(ПРОПИЛЕНИМИНОВОГО) ДЕНДРИМЕРА

Т.В. Панова, В.Б. Рогачева, А.Б. Зезин

(кафедра высокомолекулярных соединений; e-mail: tvk@genebee.msu.ru)

Изучены разные типы структурной организации поликомплексных гелей на основе слабо сшитого анионного сульфосодержащего геля и AstramolTM поли(пропилениминового) дендримера четвертой генерации. Показано, что наряду с макроскопически двухфазной структурой типа «ядро-оболочка», образующейся в процессе активированной сорбции дендримера анионным гелем, возможно образование микрогетерогенного композита, в котором частицы поликомплексной фазы микрометрового размера равномерно распределены в объеме сетчатой матрицы. Такие микрогетерогенные композиты образуются в результате перераспределения дендримерных молекул в слабо сшитом анионном геле при изменении заряда дендримера. Методом рассеяния лазерного излучения оценены параметры микрогетерогенной структуры поликомплексного геля. Показано, что размеры дендримерных агрегатов зависят от величины набухаемости сетки.

Ключевые слова: полианионный гель, поли(пропилениминовый) дендример, активированная сорбция, поликомплексный гель, микрогетерогенный композит.

Введение

Существует достаточно много работ, посвященных изучению активированного транспорта линейных синтетических и природных полиэлектролитов – полисахаридов, белков, ДНК в противоположно заряженных слабо сшитых сетках. В работах [1–4] было показано, что сорбция сетчатыми полиэлектролитами противоположно заряженных высокомолекулярных пентрантов протекает как фронтальная гетерогенная реакция, т.е. на каждом промежуточном этапе сорбции в образце четко выделяются две фазы – внешняя оболочка комплекса и внутренняя часть непревращенного исходного геля. При этом увеличение степени сорбции происходит как постепенное утолщение поликомплексной оболочки и уменьшение количества исходного геля соответственно. Макрогетерогенная структура в продуктах незавершенной сорбции является равновесной – границы между слоями не размываются при длительном выдерживании образцов в воде. Последовательная сорбция полиионов противоположно заряженным гелем позволяет получать многослойные системы, включающие слои, разные по составу и свойствам [1, 3]. Подобные структуры типа ядро-оболочка могут быть использованы для создания всевозможных самокапсулирующихся систем, в том числе включающих несколько слоев, состав и свойства которых можно контролировать.

Исследование активированной сорбции ионогенных дендримеров противоположно заряженными гелями позволило значительно продвинуться в понимании особенностей переноса компактных частиц в слабо сшитых гелях, а также структуры и свойств самих дендримеров и поликомплексных гелей на их основе [5, 6]. В настоящей работе обнаружены и изучены разные типы структурной организации интерполиэлектrolитных комплексов, образованных поли(пропилениминовым) дендримером и слабо сшитой анионной сеткой.

Экспериментальная часть

Использованный в работе сшитый поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфонат натрия (#ПАМПСNa) получали радикальной сополимеризацией 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты с N,N-метиленис-акриламидом (1,5% от массы мономера в 20%-м водном растворе). В качестве инициаторов использовали персульфат аммония и метабисульфит натрия (по 0,20–0,25% от массы мономера). Полимеризацию проводили в запаянной ампуле в атмосфере аргона при 40°C в течение суток. Полученный гель полисульфо-кислоты помещали в водный раствор, содержащий избыток NaOH, и выдерживали в течение недели. Затем гели отмывали от золь-фракции и избытка NaOH дистиллированной водой, pH равновесно набух-

шего геля #ПАМПСNa составляет 6,5-7,0. Величину набухаемости H ($H = (m_n - m_c)/m_c$, где m_n – масса равновесно набухшего образца, а m_c – масса высушенного до постоянной массы образца) определяли весовым методом. Значение H для #ПАМПСNa составляет 400–450.

В работе использовали поли(пропилениминовый) Astramol™ дендример четвертой генерации, синтезированный фирмой “DSM” (Нидерланды), молекула которого содержит 32 периферийных первичных и 30 внутренних третичных аминогрупп [7]. Для определения концентрации дендримера использовали линейный полистиролсульфонат натрия (ПССNa) фирмы “Aldrich” ($M_w = 100000$). Концентрацию определяли турбидиметрическим титрованием водного раствора полностью протонированного дендримера водным раствором ПССNa (0,01 моль/л). Измерения проводили на спектрофотометре “Hitachi” (Япония). При добавлении к раствору дендримера раствора ПССNa происходит постепенное увеличение мутности и в точке эквивалентного состава смеси наблюдается образование характерного хлопьевидного осадка. Для измерения pH растворов использовали pH-метр “RTS 882 Radiometer” (Дания) при 20°C, точность измерений составляла $\pm 0,02$ ед. pH. Рассеяние лазерного излучения образцами поликомплексных гелей изучали с помощью He-Ne-лазера, длина волны $\lambda = 633$ нм.

Результаты и их обсуждение

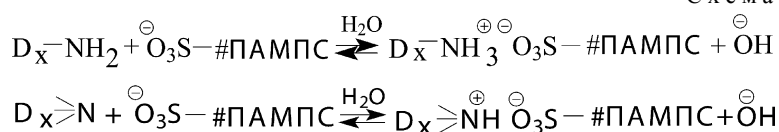
В качестве исходных объектов исследования использовали интерполиэлектролитные комплексы #ПАМПСNa и поли(пропилениминового) дендримера четвертой генерации – продукты завершённой сорбции дендримера сетчатым полиэлектролитом. Молекулы дендримера в этом случае были полностью протонированы добавлением эквивалентного (по отношению к количеству аминогрупп) количества HCl. Степень нейтрализации дендримера $\alpha = 1$, где $\alpha = [\text{HCl}]/([\text{-NH}_2] + [\text{>N-}]$. Таким образом, степень нейтрализации $\alpha = 0$ соответствует дендримеру в форме свободного основания, а $\alpha = 1$ – полностью протонированному дендримеру. Известно, что состав ИПК, образованных как линейными, так и сетчатыми ПЭ,

существенно зависит от степени ионизации его компонентов, а именно: образующийся комплекс содержит избыток малоионизованного в данных условиях полиэлектролита. Так, например, в системе, включающей слабо сшитый полиакрилат натрия и различные линейные поликатионы (поли-N,N-диметил-N-аминоэтилметакрилат, полиэтиленимин) в форме свободного основания, образующийся комплекс содержит приблизительно 2,5-кратный избыток линейного полиэлектролита [1]. Аналогичная закономерность наблюдается и для пары сетчатый полианион–дендритный поликатион. После завершения процесса сорбции дендримера в форме свободного основания гелем #ПАМПСNa состав образующегося комплекса φ^* равен 2, т.е. продукт содержит двухкратный избыток аминогрупп по отношению к количеству сульфогрупп сетки. При увеличении степени нейтрализации дендримера в исходном водном растворе φ постепенно уменьшается, и при $\alpha = 1$ состав продукта завершённой сорбции становится равным 1 [6].

Рассмотрим взаимодействие эквимольных количеств дендримера в форме свободного основания ($\alpha = 0$, pH исходного 0,01N водного раствора дендримера составляет 10,5) и геля #ПАМПСNa. Так как состав образующегося в этих условиях комплекса $\varphi = 2$, то после завершения сорбции в образующемся продукте только половина сетки превращена в ИПК с дендримером. В полученном макроскопически двухфазном образце внутренняя сильнонабухшая часть, содержащая половину исходной непревращённой сетки, окружена оболочкой нестехиометричного ИПК ($\varphi = 2$). В таком нестехиометричном комплексе только часть аминогрупп образует солевые связи с сеткой. Об этом можно судить, оценив количество гидроксил-ионов, выделившихся в результате интерполиэлектролитной реакции, согласно следующей схеме 1.

Доля солевых связей $\Theta = v_k/v_0$ (v_k – количество выделившихся гидроксил-ионов, v_0 – количество аминогрупп дендримера в образце) оказывается равной 0,25–0,30 [6]. Если к такому образцу добавить эквивалентное по отношению к числу молей аминогрупп дендримера количество HCl, т.е. протонировать все аминогруппы дендримерной молекулы в не-

Схема 1



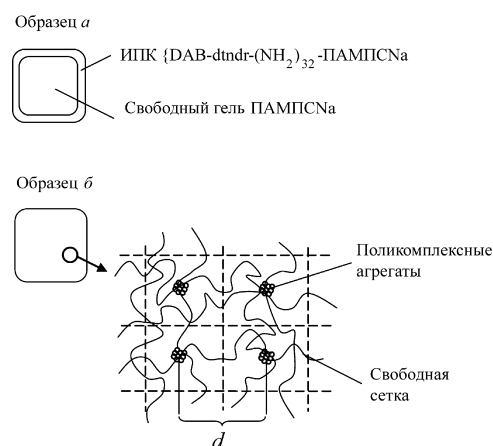
* $\varphi = n\text{DAB-dendr-(NH}_2\text{)}_{32}/n\text{#ПАМПСNa}$, где $n\text{DAB-dendr-(NH}_2\text{)}_{32}$ и $n\text{#ПАМПСNa}$ – количество молей звеньев дендримера и сетки в комплексе соответственно.

стехиометричном поликомплексе, то происходит перераспределение дендримера, в результате чего эквимольный ИПК ($\varphi = 1$) формируется во всем объеме сетки. Об этом свидетельствует уменьшение массы образца – продукт сорбции из двухфазного образца превращается в компактный слабонабухающий ИПК ($H \approx 1$). Кроме того, при добавлении эквивалентного количества HCl наблюдается количественное выделение ионов Na (противоионов сетки) из образца в окружающий раствор вследствие образования связей между ранее свободными сульфогруппами #ПАМПСNa и заряжающимися аминогруппами дендримера. В полученном эквимольном комплексе все противоположно заряженные группы дендримера и сетки образуют друг с другом солевые связи [6].

Таким образом, существуют два способа получения стехиометричных комплексов. Первый заключается в сорбции полностью заряженных молекул дендримера из окружающего геля раствора, при этом состав поликомплексной оболочки остается стехиометричным в течение всего процесса, а ее приращение обеспечивается за счет поступления молекул в сетку извне. Второй способ подразумевает образование фазы нестехиометричного комплекса, содержащей достаточное для заполнения всей сетки количество дендримера. В этом случае стехиометричный комплекс образуется без поступления дополнительных молекул пенетранта из раствора в результате перераспределения в образце геля заряжающихся при добавлении HCl молекул дендримера.

Однако оказалось, что двухфазная макрорегетерогенная структура не является единственным способом самоорганизации малозаряженных дендримерных молекул в фазе полиэлектролитного геля при эквимольном соотношении компонентов. Мы обнаружили, что если к стехиометричному ИПК, образованному полностью заряженным $\text{DAB-dendr}-(\text{NH}_2)_{32}\text{HCl}$ и #ПАМПСNa, добавить эквимольное количество NaOH, т.е. фактически перевести дендример, находящийся в комплексе, в форму свободного основания, то после установления равновесия в системе набухаемость образца значительно увеличивается, и компактный матовый ИПК превращается в прозрачный, однородный монокристаллический образец. При этом, как показал анализ окружающего раствора методом турбидиметрического титрования, весь дендример остается в геле. Равновесная набухаемость (H) таких образцов составляет $\sim 150\text{--}180$, что практически совпадает с набухаемостью двухфазного продукта, полученного сорбцией $\text{DAB-dendr}-(\text{NH}_2)_{32}$ при $\alpha = 0$ гелем #ПАМПСNa (схема 2, образец *a*).

С х е м а 2

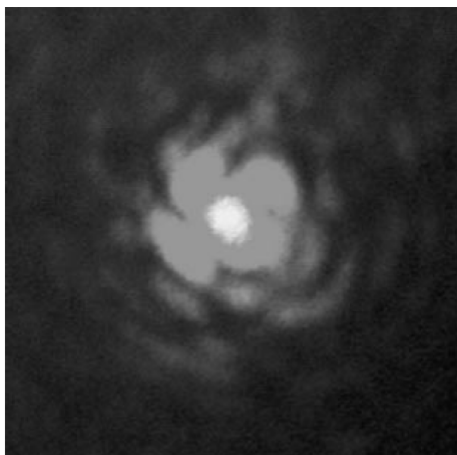


При одних и тех же значениях степени нейтрализации дендримерных молекул ($\alpha = 0$) и набухаемости продукта сорбции могут быть получены образцы, существенно отличающиеся друг от друга (схема 2). Один из них содержит две фазы (образец *a*), а другой представляет собой макроскопически однородный прозрачный продукт (схема 2, образец *б*).

Структура однородного продукта (образец *б*) была изучена методом рассеяния лазерного излучения. Для этого образец получали непосредственно в кювете с длиной ребра 1 см, помещая в нее компактный стехиометричный ИПК, образованный сеткой и дендримером с $\alpha = 1$, и добавляя рассчитанное количество щелочи (эквивалент по отношению к аминогруппам дендримера, включенного в комплекс), а также воду для получения заданного значения набухаемости. Размер образца подбирали таким образом, чтобы после набухания он плотно прилегал к стенкам кюветы, поэтому количество добавленной воды во всех экспериментах было меньше количества, необходимого для достижения равновесного набухания. Таким образом удастся избежать рассеяния от границ образца. При прохождении лазерного луча через кювету с образцом наблюдается рассеяние света, которое отсутствует в случае исходного, свободного от дендримера геля. Типичная картина рассеяния лазерного света образцами, приведенная на рисунке, представляет собой четырехлепестковую дифрактограмму, что соответствует примитивной кубической упаковке рассеивающих центров. По формуле Вульфа–Брэгга

$$\lambda = 2d \sin \Theta$$

рассчитывали расстояние между рассеивающими центрами d (расстояние от образца до экрана, на котором регистрировали картину рассеяния, составляло 3,1 м). Для образца, характеризующегося значением



Типичная картина рассеяния лазерного света микрогетерогенным полициклическим гелем

набухаемости $H \approx 110$, значение d оказалось равным ~ 250 мкм. Можно предположить, что исследуемый образец представляет собой набухшую сетку, в которой более или менее упорядоченно расположены рассеивающие центры, представляющие собой кластеры дендримерных молекул (схема 2, образец б), поскольку равномерно распределенные по всему объему ячейки малые дендримерные молекулы, имеющие размеры порядка нанометров, не могли бы обеспечить наблюдаемую нами картину рассеяния. Под термином “кластер дендримерных молекул” здесь подразумевается полициклический агрегат, в котором аминокислотные группы дендримерной молекулы связаны с сульфогруппами анионного геля. Зная объем полициклического образца и расстояние между рассеивающими центрами, можно рассчитать число ячеек, представляющих собой полициклические агрегаты, окруженные свободной сеткой, в образце:

$$n_{\text{ячеек}} = V_{\text{образца}} / d^3$$

и число молекул в кластере, n :

$$n = n_d / n_{\text{ячеек}}$$

где n_d – общее число молекул дендримера в образце. Для дальнейшего расчета мы предположили, что упаковка дендримерных молекул в кластерах совпадает с упаковкой дендримерных молекул в нестехиометричном ($\varphi = 2$) полициклическом геле – продукте завершённой сорбции дендримера ($\alpha = 0$) гелем #ПАМПСNa. В этом случае $V_D \approx 4,15 \times 10^{-20}$ см³, где V_D – объем, приходящийся на молекулу DAB-dendr-(NH₂)₃₂. Полученное значение слабо отличается от объема молекулы указанного дендримера в водном растворе ($1,3 \times 10^{-20}$ см³) [8]. Зная объем молекулы дендримера, можно рассчитать объем кластера и его радиус ($V = n \times V_D = 1,64 \times 10^{-3}$ см³, $R = 33$ мкм).

Подобным образом мы исследовали несколько серий образцов, содержащих синтезированные в экспериментах исходные гели. Как указано в экспериментальной части, их степень набухания изменялась в интервале от 400 до 450. Во всех случаях наблюдается четырехлепестковая дифрактограмма, аналогичная показанной на рисунке, а размеры дендримерных кластеров, рассчитанные, как описано выше, для полициклических образцов со степенью набухания $H = 100$ –110 составляют 30–35 мкм. Другими словами, во всех случаях образец представляет собой набухшую сетку, в которой распределены кластеры дендримера (полициклические кластеры) микрометрового размера.

Мы исследовали влияние набухаемости полициклических гелей на размеры образующихся комплексных частиц микрогетерогенной фазы. Для получения образцов, имеющих различную набухаемость, к компактному стехиометричному ИПК в кювете вместе с эквивалентным количеством щелочи добавляли также рассчитанное количество воды. Таким образом были получены образцы, набухаемость которых составляла ~ 100 , 60, 45 и 20. Картина лазерного излучения для всех систем с разной набухаемостью представляет собой четырехлепестковую дифрактограмму. Рассчитанные для образцов с разной набухаемостью значения расстояний между рассеивающими центрами (d) и радиусов кластеров (r) приведены в табл. 1. Видно, что при уменьшении набухаемости образца от 100 до 20 размеры кластеров дендримера увеличиваются от ~ 30 до ~ 110 мкм. Полученные размеры частиц микрогетерогенной фазы являются равновесными, поскольку не зависят от спо-

Таблица 1

Зависимость радиуса дендримерного кластера от набухаемости образца

H	r , мкм
110	33
58	75
40	88
20	110

Таблица 2

Размеры полициклических кластеров в микрогетерогенных образцах, полученных различными способами

Образец	$H_{\text{конечная}}$ ($H_{\text{исходная}}$)	r , мкм
1*	40 (1)	88
2**	43 (20)	86

*Образец с измененной набухаемостью; **образец сравнения.

соба получения поликомплексного образца с одним и тем же значением набухаемости. Так, например, микрогетерогенный поликомплексный гель с $H \approx 40$ можно получить как добавлением рассчитанных количеств NaOH и воды к стехиометричному ИПК (табл. 2, образец 1), как описано выше, так и добавлением рассчитанного количества воды к полученному ранее микрогетерогенному образцу с набухаемостью $H = 20$ (табл. 2, образец 2). Как видно из табл. 2, при одинаковом значении H размеры частиц поликомплексной фазы для образцов, полученных разными способами, практически совпадают.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что поликомплексные образцы, полу-

ченные в результате перераспределения дендримерных молекул в объеме анионного геля при изменении их заряда, представляют собой микрогетерогенные композиты, в которых частицы поликомплексной фазы микрометрового размера достаточно равномерно распределены в объеме набухшей сетчатой матрицы. Размер дендримерных кластеров уменьшается при увеличении степени набухания композита. Можно предположить, что в таких образцах частицы микрофазы представляют собой агрегаты поликомплексных частиц, разделенные прослойками геля. При добавлении воды набухаемость сетки и прослоек геля в агрегатах возрастает, что приводит к диспергированию кластеров и уменьшению их размеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zezin A.B., Rogacheva V.B., Kabanov V.A. // *Macromol. Symp.* 1997. **126**. P. 123.
2. Zezin A.B., Rogacheva V.B., Kabanov V.A. // *J. intelligent material systems and structures*. 1994. **5**. N 1. P. 144.
3. Карабанова В.Б., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1995. **37**. С. 1861.
4. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Khandurina Yu.V., Novoskoltseva O.A. // *Macromol. Symp.* 1997. **126**. P. 79.
5. Панова Т.В., Быкова Е.В., Рогачева В.Б., Joosten J., Brackman J., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 2004. **46**. С. 783.
6. Панова Т.В., Рогачева В.Б., Зезин С.Б., Joosten J., Brackman J., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 2006. **48**. С. 227.
7. De Brabander E.M.M., Brackman J., Mure-Mak M., de Man H., Hogeweg M., Keulen J., Scherrenberg R., Coussens B., Mengerling Y., van der Wal S.J. // *Macromol. Symp.* 1996. **102**. P. 9.
8. Scherrenberg R., Coussens B., van Vilet P., Edouard G., Brackman J., de Brabander E. // *Macromolecules*. 1998. **31**. P.456.

Поступила в редакцию 02.03.09

DIFFERENT TYPES OF PHASE SEPARATION IN THE POLYCOMPLEX GELS BASED ON LIGHTLY CROSS-LINKED POLYANION AND POLY(PROPYLENE IMINE) DENDRIMER

T.V. Panova, V.B. Rogacheva, A.B. Zezin

(Division of High-molecular Compounds)

Various types of structural organization of polycomplex gels based on lightly cross-linked anionic sulfonate gel and AstramolTM poly(propyleneimine) dendrimer of 4th generation were studied. It was shown, that along with macroscopic two-phase structure of core-shell type, which is formed in the process of activated dendrimer sorption, microheterogeneous composite with polycomplex phase particles of micron dimensions uniformly distributed in the network matrix is also formed. Such microheterogeneous composites are formed as a result of dendrimer molecules redistribution in the lightly cross-linked anionic gel under dendrimer charge change. Parameters of polycomplex gel microheterogeneous structure formed were evaluated by the laser scattering technique. It was found, that the sizes of dendrimer aggregates depend on the network degree of swelling.

Key words: Polyanionic gel, poly(propylene imine) dendrimer, activated sorption, polycomplex gel, microheterogeneous composite.

Сведения обавторах: Панова Татьяна Викторовна – мл. научн. сотр. кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ, канд. хим. наук (tvk@genebee.msu.ru); Рогачева Валентина Борисовна – ст. научн. сотр. кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ, канд. хим. наук (vbr@genebee.msu.ru); Зезин Александр Борисович – зав. кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ, профессор (ok@genebee.msu.ru).