Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Волгоградский государственный технический университет»

На правах рукописи

Ш У Л Е В И Ч Ю Л И Я В Л А Д И М И Р О В Н А

МАТРИЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИОННЫХ МОНОМЕРОВ НА МИЦЕЛЛАХ ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫХ ПАВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ

02.00.06. – Высокомолекулярные соединения

Диссертация
на соискание ученой степени доктора химических наук

Научный консультант:
академик РАН, доктор химических наук
Новаков Иван Александрович

Волгоград 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 4
1 Закономерности матричной полимеризации и полимеризации в структурированных мицеллярных растворах. Свойства комплексов полиэлектролит - ПАВ (*литературный обзор*)..... 12
1.1 Мицеллообразование алкилсульфатов в воде и в присутствии добавок различной химической природы 13
1.2 Закономерности полимеризации в структурированных растворах ПАВ 24
1.3 Общие сведения и закономерности матричной полимеризации ионогенных мономеров на макромолекулярных матрицах 27
1.4 Закономерности образования комплексов полиэлектролит – ПАВ и их свойства..... 39
1.4.1 Движущие силы формирования комплексов полиэлектролит – ПАВ и мицеллобразование ПАВ в присутствии полиэлектролитов..... 39
1.4.2 Фазовые переходы в системах ПЭ – ПАВ. Причины диспропорционирования..... 48
1.5 Практическое применение комплексов полиэлектролит – ПАВ 54
2 Матричная полимеризация ионных мономеров на мицеллах противоположно заряженных ПАВ: синтез, структура и свойства продуктов *(обсуждение результатов)* 58
2.1 Взаимодействие катионных мономеров с алкилсульфатами натрия в разбавленных водных растворах..... 60
2.2 Взаимодействие катионных мономеров с алкилсульфатами натрия в концентрированных водных растворах 75
2.3 Оценка структурных изменений мицелл додецилсульфата натрия в присутствии триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата..... 94
2.4 Закономерности полимеризации ионогенных мономеров в мицеллярных растворах противоположно заряженных ПАВ 112
2.5 Комплексообразующая способность полиэлектролитов, полученных полимеризацией в мицеллярных растворах противоположно заряженных ПАВ..... 124

2.6 Молекулярно-массовые характеристики полиэлектролитов, полученных полимеризацией ионогенных мономеров в мицеллярных растворах противоположно заряженных ПАВ 136
2.7 Оценка полидисперсности полиэлектролитов, полученных полимеризацией ионогенных мономеров в мицеллярных растворах противоположно заряженного ПАВ 169
2.8 Влияние лиофилизирующей способности катионных полиэлектролитов на закономерности их взаимодействия с противоположно заряженными ПАВ в процессе формирования полимерных комплексов смешением растворов полиэлектролита и ПАВ 172
2.9 Оценка возможности практического применения комплексов полиэлектролитов с противоположно заряженными ПАВ 182
3 Экспериментальная часть 189
3.1 Объекты исследования и реагенты для их синтеза 189
3.2 Методика синтеза мономеров 189
3.3 Определение ККМ и ККА ПАВ методом солюбилизации красителя 192
3.4 Исследование взаимодействия ионогенных мономеров с противоположно заряженными ПАВ 192
3.5 Синтез полиэлектролитов свободнорадикальной полимеризацией и радикальной матричной полимеризацией в мицеллярных растворах ПАВ 196
3.6 Определение характеристической вязкости синтезированных полиэлектролитов .. 198
3.7 Определение молекулярно-массовых характеристик полиэлектролитов методами светорассеяния 198
3.8 Оценка практического применения комплексов полиэлектролит – ПАВ для очистки жиросодержащих сточных вод 200
Заключение 204
Список использованной литературы 207

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Полиэлектролиты (**ПЭ**) занимают особое место среди огромного многообразия высокомолекулярных соединений, поскольку проявляют свойства характерные как для полимеров, так и для веществ способных к электролитической диссоциации. Комплексообразование с противоположно заряженными ПЭ, неионными водорастворимыми полимерами [1, 2], поверхностно-активными веществами (**ПАВ**) [3] приводит к получению новых полимерных соединений – полиэлектролитных комплексов (**ПК**), свойства которых отличаются от свойств индивидуальных компонентов, обуславливая их широкое практическое применение.

Одним из наиболее наглядных примеров практического использования ПК с огромной пользой для человечества, переоценить которую невозможно, является их успешное применение для локализации последствий аварии в Чернобыле [4]. В повседневной жизни ПЭ и ПК применяются в качестве стабилизаторов и дестабилизаторов (флокулянтов) дисперсных систем различной природы в целлюлозно-бумажной, горнодобывающей, пищевой, текстильной и косметической промышленности, в сельском и коммунальном хозяйстве. Все чаще ПЭ и ПК находят свое применение в медицине и животноводстве. На их основе синтезируют искусственные антигены, синтетические заменители плазмы крови, материалы с антимикробными свойствами, вакцины, носители ферментов и лекарственных средств и др. [5, 6]

Эффективность использования ПЭ для решения прикладных задач во многом определяется их молекулярно-массовыми характеристиками, которые формируются на стадии синтеза. Как и для других полимеров, эксплуатационные свойства полиэлектролитов во многом зависят от их полидисперсности, улучшаясь по мере сужения распределения по молекулярным массам.

Свободнорадикальная (со)полимеризация (**РП**) является наиболее распространенным способом получения полимеров, в том числе и ПЭ. Различные методы ее осуществления и большое разнообразие мономеров, инициаторов, ингибиторов и агентов передачи цепи позволяет получать ПЭ разной ММ, состава и

строения. Существенным недостатком РП является неконтролируемость молекулярно-массовых характеристик, к тому же продукты синтеза отличаются высокой полидисперсностью. Поэтому в современной химии высокомолекулярных соединений все более *актуальным* становится разработка новых способов контролируемой полимеризации.

Степень разработанности темы исследования. Одним из способов синтеза ПЭ с высокой ММ является свободнорадикальная (со)полимеризация ионогенных мономеров в водных растворах. Использование органических пероксидов в качестве инициатора или инициирующих систем на их основе позволяет проводить полимеризацию при низких температурах (20 - 30 ^{o}C) и получать ПЭ различного состава с ММ 106 и более [7, 8]. Продукт полимеризации представляет собой концентрированный водный раствор (физический гель), который можно использовать, минуя стадию выделения полимера. Однако этот способ не решает проблему получения узкодисперсных ПЭ.

Радикальная полимеризация с переносом атома, радикальная полимеризация с обратимой реакцией передачи цепи и другие аналогичные способы [9, 10] дают возможность синтезировать ПЭ с узким молекулярно-массовым распределением, но невысокой ММ (~10^4 - 10^5). Несмотря на несомненные преимущества указанных подходов, на практике методы контролируемой радикальной полимеризации часто остаются нереализованными, что обусловлено целым рядом недостатков и ограничений при проведении процесса.

Перспективным подходом, позволяющим контролировать *одновременно* и ММ, и полидисперсность полимеров может оказаться матричная полимеризация (**МП**), поскольку в матричном синтезе ММ и полидисперсность дочернего полимера определяются используемой матрицей [11, 12]. Основные принципы МП развиты с использованием виниловых мономеров, способных образовывать с матрицей водородные связи или ионные пары. В качестве матрицы используют структурно и химически комплементарные макромолекулы (поливиниловый спирт, поли(мет)акриловую кислоту, полистиролсульфонат натрия и др.). В этом случае продукт МП представляет собой стехиометричный ПК, который, как правило, нерастворим в известных органических растворителях, что существенно затрудняет процесс выделения дочернего полимера. Возможным вариантом решения этой

проблемы является использование в качестве матрицы мицелл ПАВ, что и явилось целью данной диссертационной работы.

Цель работы состоит в разработке нового научного направления химии высокомолекулярных соединений, позволяющего осуществлять одновременный контроль ММ и полидисперсности полиэлектролитов путем проведения матричной полимеризации виниловых ионогенных мономеров в водных растворах в присутствии мицелл противоположно заряженного ПАВ, выполняющих функцию матриц. Проводимая таким образом замена заряженной полимерной матрицы на мицеллу ПАВ является принципиальным моментом, поскольку обеспечивает простоту выделения дочернего полимера. Кроме того, непосредственным продуктом полимеризации являются комплексы ПЭ-ПАВ, которые можно использовать для решения множества практических задач без разделения компонентов.

Поставленная цель работы достигалась путем решения следующих задач:

- изучение взаимодействия ионогенных мономеров с противоположно заряженными ПАВ в водных растворах в широком интервале концентраций и соотношений компонентов, изучение свойств образующихся ассоциатов, определение условий, оптимальных для проведения матричной полимеризации;
- выявление закономерностей и особенностей формирования комплексов ПЭ-ПАВ в процессе полимеризации ионогенных мономеров в мицеллярных растворах алкилсульфатов натрия;
- исследование свойств синтезированных ПК и молекулярно-массовых характеристик выделенных ПЭ;
- оценка эффективности применения синтезированных ПК в качестве реагентов для очистки сточных вод, содержащих эмульгированные органические вещества.

Научная новизна состоит в развитии подхода к синтезу высокомолекулярных ПЭ с узким молекулярно-массовым распределением, принципиально новым и перспективным моментом которого является использование мицелл ионогенных ПАВ в качестве матрицы для полимеризации противоположно заряженных мономеров.

Впервые проведено систематическое исследование взаимодействия ионогенных мономеров с мицеллами противоположно заряженных ПАВ в широком интервале концентраций и соотношений компонентов. Впервые установлено, что высокие концентрации компонентов (1,5 М мономера и 0,5 М ПАВ) не препятствуют

связыванию компонентов. Показано, что в образующихся смешанных агрегатах мономер локализуется в поверхностном слое мицеллы. Определены условия, при которых осуществление матричной полимеризации ионных мономеров на мицеллах противоположно заряженных ПАВ принципиально возможно.

Впервые исследована полимеризация ионогенных мономеров в мицеллярных растворах противоположно заряженных ПАВ и изучены свойства, как продуктов полимеризации, так и выделенных из них ПЭ. Показано, что проведение матричной полимеризации на мицеллах ПАВ позволяет получать ПЭ с высокой молекулярной массой, но при этом с заметно меньшей полидисперсностью. Установлено, что полимеризация ионогенных мономеров в мицеллярных растворах противоположно заряженных ПАВ является альтернативным способом синтеза комплексов ПЭ – ПАВ и позволяет получать водорастворимые комплексы, значительно обогащенные ионами ПАВ, по сравнению с комплексами, получаемыми смешением растворов исходных компонентов, что обуславливает их высокую солюбилизирующую способность по отношению к органическим веществам различной природы и, как следствие, высокую эффективность в качестве сорбентов.

Личный вклад автора состоит в формулировании цели работы, постановке задач исследования, реализации необходимых исследований и интерпретации полученных результатов. Диссертация основывается на исследованиях, выполненных в период с 2005 по 2016 гг. автором лично, а также полученных при ее соруководстве кандидатскими диссертациями.

Теоретическая и практическая значимость. Выполненная работа вносит существенный вклад в химию высокомолекулярных соединений, а именно: в способы получения ПЭ, обладающих высокой ММ и пониженной полидисперсностью; в закономерности формирования ПК, которые являются эффективными реагентами в процессах очистки сточных вод, содержащих эмульгированные органические соединения (жир, нефть и др.), вследствие высокой солюбилизирующей емкости внутримолекулярной мицеллярной фазы. Полученные результаты важны с точки зрения практического применения ПЭ в технологических процессах водоочистки и водоподготовки.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (гранты 07-03-97630-р_офи, 09-03-99006-р_офи, 13-03-00822, 16-03-00889), совета по грантам Президента РФ

по поддержке ведущих научных школ и молодых кандидатов наук (гранты НШ-1036.2006.3, НШ-1674.2008.3, НШ-5459.2010.3, НШ-4761.2012.3, НШ-1981.2014.3 и МК-4763.2012.3), Министерства образования и науки РФ (соглашение 14.B37.21.0798, госзадание № 2014/16, проект № 1949 в рамках базовой части).

Методология и методы исследования. Методология работы заключалась в установлении количественной и качественной взаимосвязи между взаимодействием ионогенных мономеров с мицеллами противоположно заряженных ПАВ, закономерностями полимеризации ионогенных мономеров в мицеллярных растворах противоположно заряженных ПАВ и молекулярно-массовыми характеристиками полученных ПЭ и свойствами ПК с привлечением следующих методов исследования: УФ - спектроскопия, ЭПР-спектроскопия спиновых зондов (**ЭПР**), малоугловое рассеяние нейтронов (**МУРН**), статическое и динамическое светорассеяние, турбидиметрия, капиллярная и ротационная вискозиметрия, солюбилизация маслорастворимого красителя, элементный анализ, количественный химический анализ.

Положения, выносимые на защиту:

– Взаимодействие катионных мономеров с мицеллами алкилсульфатов натрия приводит к уменьшению критической концентрации мицеллообразования и сопровождается локализацией ионов мономеров на поверхности мицелл ПАВ, что, в свою очередь, приводит к изменению локальной структуры и динамики мицелл. Размер образующихся смешанных агрегатов определяется мольным соотношением компонентов в смеси. Высокие концентрации мономера (вплоть до 1,5 М) и ПАВ (вплоть до 0,5 М) не препятствуют связыванию компонентов.

– Результаты исследований взаимодействия катионных мономеров мицеллами противоположно заряженных ПАВ, полученные независимыми методами (ЭПР, МУРН, вискозиметрия) позволяют сформулировать оптимальные условия проведения полимеризации по матричному механизму: 70 мМ $\leq$ [ПАВ] $\leq$ 250 мМ, 0,5 $\leq$ [мономер]/[ПАВ] $\leq$ 2, длина алкильного фрагмента ПАВ, $C_n \geq 10$.

– Полимеризация ионогенных мономеров в мицеллярных растворах алкилсульфатов натрия в зависимости от мольного соотношения компонентов и их гидрофильно-липофильного баланса может приводить к формированию как нерастворимых в воде, так и водорастворимых продуктов полимеризации. Нерастворимые в воде продукты полимеризации представляют собой стехиометричные

ПК. Водорастворимые продукты полимеризации после их растворения в воде или водно-солевом растворе формируют ПК, обогащенные ионами ПАВ.

– Синтезированные ПЭ, независимо от концентрации ПАВ и длины его алкильного фрагмента, соотношения [мономер]/[ПАВ], являются высокомолекулярными и их среднемассовая молекулярная масса, M_w, составляет 10^5 – 10^6.

– Оценка полидисперсности синтезированных ПЭ показывает, что в процессе МП в мицеллярных растворах ПАВ образуются полимеры с более низким коэффициентом полидисперсности по сравнению с ПЭ, получаемыми по методу РП в водных растворах.

– Синтезированные ПК являются эффективными реагентами для очистки сточных вод, содержащих эмульгированные органические вещества (жир, нефть и др.), вследствие наличия внутримолекулярной мицеллярной фазы, обладающей высокой солюбилизирующей способностью.

Достоверность полученных результатов подтверждается и обеспечивается тщательностью проведения экспериментов, их многократной воспроизводимостью, хорошей сходимостью экспериментальных данных, полученных независимыми методами и в независимых лабораториях; квалифицированным использованием современных физико-химических методов анализа.

Апробация результатов. Основные результаты работы обсуждались на открытой лекции в Институте исследования полимеров (Дрезден, 2012) и были представлены в виде стендовых и устных докладов на российских и международных конференциях: International Symposia on Polyelectrolytes (Дрезден, 2006; Москва, 2016); XI, XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» (Самара, 2006; Тула, 2012); IV, V, VI Всероссийской Каргинской конференции (Москва, 2007, 2010, 2014); III, IV International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics (Москва, 2008, 2013), 6th, 8th International Symposium «Molecular Order and Mobility in Polymer System» (Санкт-Петербург, 2008, 2014), 8th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (Дрезден, 2009); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); 7th International Symposium «Molecular Mobility and Order in Polymer System» (Санкт-Петербург, 2011); 7-ой, 10-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2011, 2014); I,

III Всероссийских симпозиумах по поверхностно-активным веществам (Казань, 2011; Санкт-Петербург, 2015), XVI Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Иваново, 2012), 6th International Symposium on the Separation and Characterization of Natural and Synthetic Macromolecules (Дрезден, 2013), East Asian Symposium on Polymers for Advanced Technology (Владивосток, 2013), XII Международном семинаре по магнитному резонансу: спектроскопия, томография и экология (Ростов-на-Дону, 2015).

Публикация результатов. Результаты проведенных исследований опубликованы в 19 статьях в научных журналах, включенных в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, 52 тезисах докладов конференций и 2 патентах Российской Федерации. В наукометрических базах данных автор имеет публикаций/цитирований: РИНЦ – 37/131, Scopus – 14/43, Web of Science – 14/38.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 229 страницах машинописного текста, включает 33 таблицы и 86 рисунков, состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка использованных сокращений и списка литературы из 256 наименований.

Первая глава (литературный обзор) посвящена анализу работ посвященных матричной полимеризации ионогенных мономеров на макромолекулярных матрицах, мицеллообразованию ПАВ в водных растворах и в присутствии добавок различной химической природы, закономерностям формирования и исследованию свойств комплексов полиэлектролит – ПАВ и возможностям их применения.

Во *второй главе* приведены результаты исследований по изучению:

– взаимодействия ионогенных мономеров с мицеллами противоположно заряженных ПАВ в разбавленных и концентрированных растворах,

– структурных изменений мицелл додецилсульфата натрия в присутствии катионного мономера,

– закономерностей полимеризации ионогенных мономеров в мицеллярных растворах алкилсульфатов натрия,

– комплексообразующей способности ПЭ, полученных полимеризацией в мицеллярных растворах противоположно заряженных ПАВ,

– молекулярно-массовых характеристик синтезированных ПЭ и их полидисперсности

– возможности практического применения комплексов ПЭ – ПАВ в процессах очистки жиросодержащих сточных вод.

В *третьей главе* описаны характеристики исходных веществ, методики синтеза и исследований взаимодействия компонентов, физико-химических свойств ПЭ и комплексов ПЭ – ПАВ, методики количественного химического анализа, использованные для оценки эффективности применения ПК в процессах очистки жиросодержащих сточных вод.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность научному консультанту, академику РАН *И.А. Новакову* за всестороннюю поддержку работы, д.х.н., профессору *А.В. Навроцкому* за содержательные консультации; д.х.н. *А.М. Вассерману* и чл.-корр. РАН *А.Б. Зезину* за участие в обсуждении результатов, сотруднику Института химической физики РАН им. Н.Н. Семенова (г. Москва), д.ф.-м.н. *М.В. Мотякину,* сотрудникам Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна, Московская обл.) – к.ф.-м.н. *А.И. Куклину* и к.ф.-м.н. *Д.В. Соловьеву,* сотрудникам Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (г. Москва) – чл.-корр. РАН *В.Г. Куличихину* и к.х.н. *С.О. Ильину* за содействие в проведении исследований и участие в обсуждении полученных результатов, директору Института синтетических полимерных материалов РАН чл.-корр. РАН *А.Н. Озерину* за участие в обсуждении данных по малоугловому рассеянию нейтронов.

Отдельная благодарность сотруднику Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, к.х.н. *Ю.А. Захаровой* за многолетнее сотрудничество, полученные знания и практические навыки в исследовательской работе, а также к.х.н. *Е.Г. Духаниной,* к.х.н. *Ле Тхи Доан Чанг и* к.х.н. *Нгуен Хыу Тхуи* за вклад в проведение экспериментальных исследований, положенных в основу настоящей работы.

Особая благодарность моим родителям – *В.А. Шулевичу* и *М.П. Шулевич* − за любовь, веру и поддержку.

1 ЗАКОНОМЕРНОСТИ МАТРИЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СТРУКТУРИРОВАННЫХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ. СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ - ПАВ (*литературный обзор*)

Матричная полимеризация позволяет получать полимеры со сложной структурой, которые невозможно синтезировать другими методами. Основные принципы такой полимеризации развиты с использованием виниловых мономеров, которые содержат функциональные группы, способные к образованию водородных или электростатических связей с матрицей, а в качестве матрицы чаще всего используются поликислоты (полиакриловая, полиметакриловая, полисульфоновые кислоты).

В тоже время, как было отмечено во введении, использование мицелл ПАВ в качестве матрицы является перспективным и позволяет получать непосредственно в процессе полимеризации, протекающей по матричному механизму, комплексы ПЭ – ПАВ, обладающие рядом необычных свойств и имеющие широкие области применения.

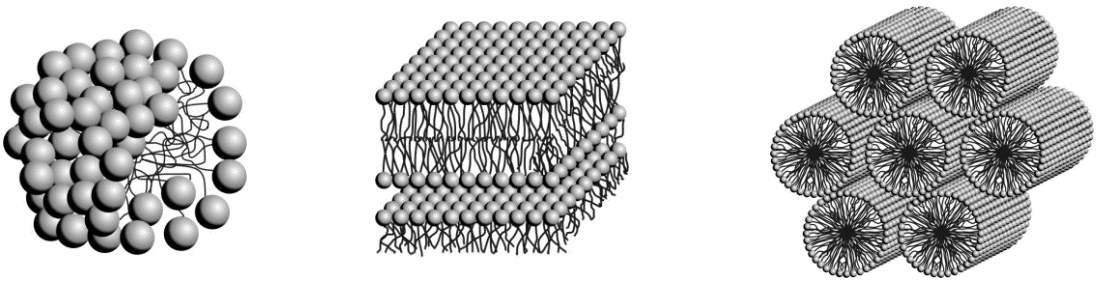
Поэтому в данном литературном обзоре будут рассмотрены такие вопросы как: мицеллообразование ПАВ в водных растворах, и в присутствии добавок различной природы; особенности полимеризации в мицеллярных растворах ПАВ; закономерности матричной полимеризации и полимеризации в структурированных мицеллярных растворах, как частного случая матричной полимеризации. Кроме этого в литературном обзоре будет также уделено внимание закономерностям формирования и свойствам комплексов ПЭ – ПАВ, в том числе их применению, так как последние являются непосредственным продуктом полимеризации ионогенных мономеров в мицеллярных растворах ПАВ.

1.1 Мицеллообразование алкилсульфатов в воде и в присутствии добавок различной химической природы

Способность ПАВ образовывать в растворе агрегаты различной формы и размеров при достижении определенной концентрации является одним из фундаментальных свойств этого класса веществ. Однако, для того чтобы ПАВ было мицеллообразующим, его лиофобная (гидрофобная) часть должна содержать не менее восьми – десяти атомов углерода.

При низких концентрациях ПАВ в растворе большинство свойств его раствора аналогично свойствам растворов простых электролитов, за исключением поверхностного натяжения, которое уменьшается с увеличением концентрации ПАВ (из-за адсорбции ПАВ на межфазных границах раздела фаз). При достижении более высокой концентрации ПАВ в растворе происходит резкое изменение его физических свойств, что говорит о переходе раствора от молекулярного состояния в агрегированное. Первоначально образующиеся агрегаты (мицеллы) имеют сферическую форму. Концентрацию, при которой они начинают образовываться, принято называть критической концентрацией мицеллообразования (**ККМ$_1$**).

Движущей силой процесса мицеллообразования являются гидрофобные взаимодействия между молекулами ПАВ. На молекулы любого углеводорода в воде действует сила, стремящаяся перенести их в неполярное окружение. Если в молекуле углеводорода есть полярная группа, то возникает противоположная сила, препятствующая макроскопическому разделению на фазы. Если эта сила невелика, то разделение будет происходить. Если она больше гидрофобного эффекта, то дифильное вещество может оставаться молекулярно растворенным или присутствовать в виде небольших агрегатов, например, димеров [3, 13]. Поэтому, процесс формирования мицелл ПАВ всегда связан с балансом гидрофобных и гидрофильных взаимодействий и приводит в конечном итоге к возникновению различных структур (рисунок 1.1).



а) б) в)

а) сферическая мицелла; б) ламелярная фаза; в) гексагональная структура

Рисунок 1.1 – Возможные структуры, образуемые при самоассоциации ПАВ [3].

Для изучения процесса мицеллообразования используют различные методы: калориметрию [14], кондуктометрию [15-17], флуоресценцию [18-20], ЭПР-спектроскопию [21, 22], ЯМР-диффузометрию [23, 24], тензиометрию [25] и пр.

В ряде работ [26 - 29] отмечается, что для ионных ПАВ характерно явление предмицеллярной ассоциации, которая осложняет теоретический анализ процесса мицеллообразования, адсорбции и солюбилизации на молекулярном уровне, так как концентрация мономеров в области $ККМ_1$ не равна $ККМ_1$ [26, 28]. Так, при экспериментальном исследовании упругости адсорбционных пленок [27] и электропроводности [29], в области низких брутто-концентраций ДДС, задолго до достижения ККМ, в растворе возникают ассоциаты, состоящие из двух поверхностно-активных ионов. Существование таких димерных комплексов энергетически выгодно [28], так как их алкильные фрагменты взаимодействуют с меньшим количеством молекул воды, чем два отдельных радикала, и связанное с этим понижение свободной энергии системы способствует взаимному удержанию двух поверхностно-активных ионов вместе, несмотря на электростатическое отталкивание заряженных «головок» [28]. При этом димеры ионов додецилсульфата ниже $ККМ_1$ не содержат противоионов, а полярные группы дифильных ионов остаются в контакте с водой. Вероятность формирования агрегатов из большего числа молекул в разбавленных растворах незначительна, так как дальнейшее относительное снижение свободной энергии при увеличении числа агрегирующихся молекул мало, а взаимная ориентация высоко ассиметричных заряженных молекул является весьма затруднительной.

На предмицеллярную ассоциацию оказывает большое влияние наличие в системе фонового электролита. Так, в работе [26] методом потенциометрии с использованием Na-селективного электрода установлено, что степень димеризации молекул ПАВ

возрастает с увеличением концентрации фонового электролита. При его высоких концентрациях, сопоставимых с $ККМ_1$, значение степени димеризации близко к 1. В этих условиях в домицеллярном растворе содержатся в основном димерные формы.

По современным представлениям, мицелла состоит из углеводородного ядра, водно-углеводородного слоя, толщина которого определяется глубиной проникновения молекул воды в глубь углеводородной части мицеллы, гидратированных полярных групп и прилегающего к мицелле слоя водного раствора [27]. Заряженные полярные группы образуют компактный слой на поверхности мицеллы толщиной в несколько ангстрем (слой Штерна), в котором локализовано основное количество противоионов, компенсирующих суммарный заряд мицеллы. Остальные противоионы располагаются в слое Гуи-Чапмена (толщиной до нескольких сотен ангстрем); они полностью диссоциированы и могут обмениваться с остальными ионами в растворе [30].

Мицеллы ПАВ являются динамическими образованиями [3, 31-34], так как образуются в результате ступенчатого процесса. Поэтому, элементарную стадию мицеллообразования можно представить как равновесие между молекулой ПАВ и мицеллярным агрегатом:

$$A_n + A_1 \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftarrows}} A_{n+1},$$

где константа прямой реакции k_+ лимитируется диффузией и практически не зависит ни от размера молекул ПАВ, ни от размера мицеллы. Константа скорости обратного процесса k_-, наоборот, сильно зависит от длины алкильного фрагмента, размера мицеллы и пр.

Из кинетических измерений быстрого процесса определяются два времени релаксации, характеризующие молекулярные процессы в мицеллярных растворах: τ_1 характеризует скорость, с которой молекулы ПАВ обмениваются между мицеллами, и τ_2, которое характеризует скорость, с которой мицеллы образуются и распадаются.

Важной геометрической характеристикой мицелл является критический параметр упаковки, N_s, определяемый как,

$$N_s = v/(la), \qquad v = 0.0027(n_c + n_{Me}), \qquad l = 0.15 + 0.127 n_c$$

где v - это объем углеводородной цепи, l – длина вытянутой углеводородной цепи ПАВ, a – площадь поверхности мицеллы, приходящейся на 1 ион ПАВ, n_c – общее число атомов углерода в цепи ПАВ, n_{Me} – число метильных групп ПАВ [35, 36].

Маленькая величина параметров упаковки ($N_s<1/3$), свидетельствует о том, что площадь поверхности мицеллы, приходящаяся на ион ПАВ, относительно большая, что подразумевает формирование агрегатов с большой кривизной поверхности, т.е. сфер (рисунок 1.1). Высокие значения N_s получаются, если площадь «головки» ПАВ мала или длина углеводородного фрагмента ПАВ велика. Следует отметить, что площадь, приходящаяся на «головку» ПАВ, не определяется ее действительным размером, а зависит в основном от электростатического отталкивания между одноименно заряженными полярными фрагментами ПАВ. Уменьшение электростатического отталкивания ионов ПАВ, например, при добавлении низкомолекулярной соли, экранирующей заряды, приводит к сокращению «размера» полярных фрагментов ПАВ, что ведет к увеличению значения N_s и формированию агрегатов с меньшей кривизной поверхности, т.е. к увеличению чисел агрегации ионов ПАВ в мицеллах вплоть до образования цилиндрических или ламелярных структур (рисунок 1.1) [3, 36]. Еще одной важной характеристикой мицелл, непрерывно связанной с параметром упаковки N_s, является число агрегации $N_{миц}$, т.е. число ионов ПАВ, включенных в мицеллу. Числа агрегации ионов ПАВ в мицеллах, также как и ККМ, зависят от длины алкильного фрагмента ПАВ, концентрации ПАВ в растворе, температуры и наличия в растворе добавок различной химической природы.

ККМ сильно снижается с увеличением длины алкильного фрагмента ПАВ. Как правило, при увеличении цепи на одну метиленовую группу ККМ ионных ПАВ уменьшается в два раза. Существует теоретическое соотношение, позволяющее рассчитать значение ККМ, и для алкилсульфатов натрия оно имеет следующий вид:

$$lg\text{ККМ} = 1{,}42\text{-}0{,}30n_c.$$

где n_c - число атомов углерода в алкильной цепи. Соотношение справедливо при 45 ^oC.

Как было отмечено выше, экспериментальное определение ККМ возможно с использованием множества физико-химических методов исследования. Однако, здесь необходимо отметить, что значения ККМ, определенные различными методами, иногда значительно различаются, что объясняется погрешностью и чувствительностью применяемого метода. В таблице 1.1 приведены данные о параметрах мицеллообразования додецилсульфата натрия в воде, определенные с использованием разных методов и при различной температуре. Из данных представленных в таблице

видно, что температура мало влияет на ККМ ДДС, что хорошо согласуется с теорией [3]. Данные, приведенные в таблице также показывают, что количество противоионов, связанных с мицеллой мало зависит от температуры и составляет 70 – 75 %, а число агрегации ионов ДДС в мицелле составляет в среднем 39 – 69, в зависимости от метода определения.

Влияние длины алкильного фрагмента в молекуле алкилсульфата натрия на значение ККМ проиллюстрировано в таблице 2.2. Увеличение количество атомов углерода в углеводородной цепи с 6 до 16 уменьшает ККМ ПАВ с 400 мМ до 0,6 мМ. Экспериментально полученные значения ККМ хорошо согласуются с расчетными значениями по выше приведенной формуле.

Таблица 1.1 – Параметры мицеллообразования додецилсульфата натрия в воде

Температура, ^{o}C	ККМ, ммоль/л	$N_{агр}$	Степень ионизации	Степень связывания противоионов	Метод	Ссылка
20	7,94	68	-	0,74	1	37
25	8,05	63	-	0,73		
30	8,50	53	-	0,72		
35	8,97	45	-	0,71		
40	9,57	39	-	0,70		
-	8,3		0,38	-	1	38
	8,3	51	-	-	2	
25	9,0	40	0,1	-	3	39
25	8,7	69	-	0,1	3	40
	8,3		-		4	
25	8,07	-	-	-	1	41

Примечание: 1 – измерение электропроводности, 2 - статическое светорассеяние, 3 - потенциометрия с ионселективным электродом, 4 – ЯМР – спектроскопия.

Известно, что на значение $ККМ_1$ оказывают большое влияние присутствующие в системе низкомолекулярные вещества. Низкомолекулярные электролиты приводят к понижению $ККМ_1$, которое может составлять порядок величины, при этом наиболее сильно $ККМ_1$ ДДС зависит от заряда вводимого противоиона. Так в присутствии электролитов с различными катионами снижение $ККМ_1$ ДДС происходит в ряду Na^+ <

$NH_4^+ < K^+ < Mg^{2+}$, т.е. наличие в системе противоионов Mg^{2+} вызывает наиболее сильное уменьшение $ККМ_1$, в то время как Na^+ оказывает незначительное влияние на значение $ККМ_1$ [29] (рисунок 1.2).

Таблица 2.2 - Параметры мицеллообразования алкилсульфатов натрия в воде

Число атомов углерода в алкильной цепи, C_n	Температура, ^oC	ККМ, ммоль/л	Метод	Ссылка
6	43,8	400	1	41
8		127		
10		34		
12		8,7		
14		2,4		
16		0,6		
12	20	8,4	5	42
		8,4	1	
	25	8,2	6	
		8,1	1	
		8,4	7	
	30	8,4	6	
		8,3	1	
	35	8,6	6	
		8,6	1	
	40	8,8	6	
		8,7	1	

Примечание: 1 – измерение электропроводности, 2 - статическое светорассеяние, 3 - потенциометрия с ионселективным электродом, 4 – ЯМР - спектроскопия, 5 - измерение поверхностного натяжения, 6 – измерение поверхностного натяжения, 7 – спектрофотомерия.

Влияние солей органической природы на величину ККМ ДДС было изучено методами тензиометрии, кондуктометрии в работе [43]. В качестве солей использовали ацетат натрия, пропионат натрия и бутират натрия. Установлено, что влияние природы

аниона вводимой соли на значение ККМ ДДС одинаково: с увеличение концентрации соли ККМ ДДС уменьшается.

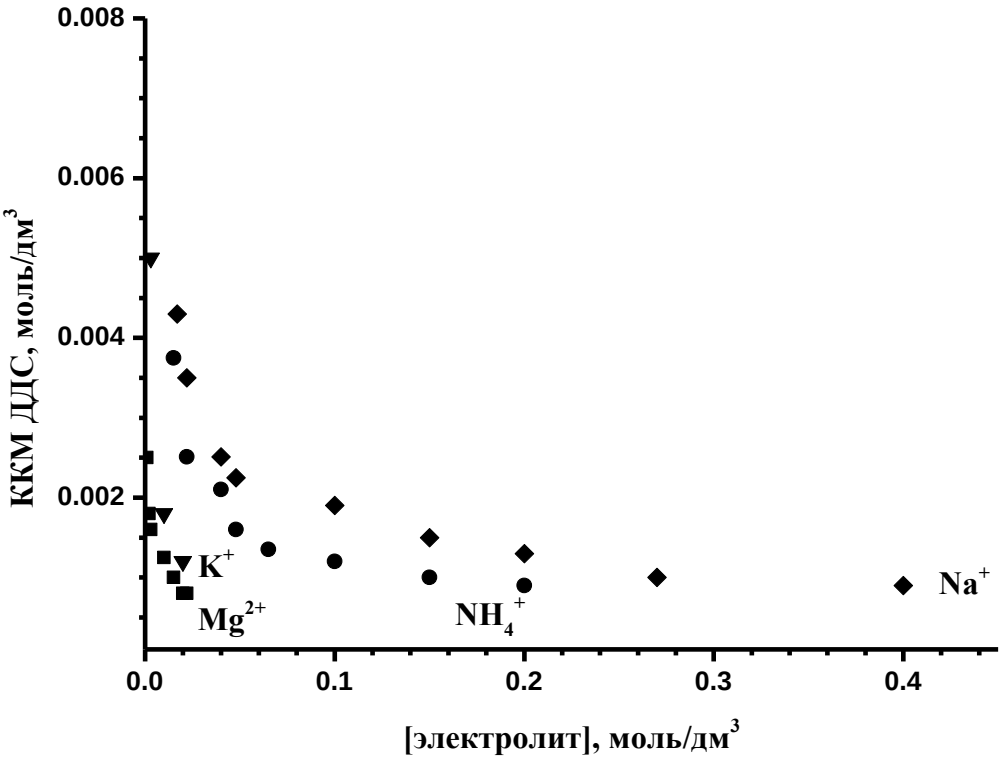


Рисунок 1.2 – Влияние природы противоионов на ККМ ДДС при 25ºС [29].

При этом происходит рост числа агрегации ДДС (особенно резкий при использовании хлорида, ацетата и пропионата натрия) (рисунок 1.3). Соли, имеющие более сложную структуру, например, *гидротроп* салицилат натрия, оказывает аналогичное влияние на мицеллообразование ДДС, понижая $ККМ_1$, вплоть до $(0{,}88\text{-}0{,}98)\cdot 10^{-3}$ моль/л [44].

Степень понижения $ККМ_1$ ПАВ зависит от полярности растворенного вещества. Это можно убедительно показать на примере простых спиртов.

Метанол является единственным спиртом, малые добавки которого повышают $ККМ_1$ ДДС [45, 46]. Это объясняется тем, что метанол наиболее полярный среди спиртов и лучше сольватирует мономеры ПАВ, увеличивая их растворимость в воде. Особенно резкое увеличение $ККМ_1$ наблюдается при увеличении объемной доли метанола от 12 до 20 % [47]. Малые добавки этанола снижают $ККМ_1$ алкилсульфатов натрия [48-50], но при значениях объемной доли этанола в мицеллярном растворе выше 20% $ККМ_1$ увеличивается [45, 49].

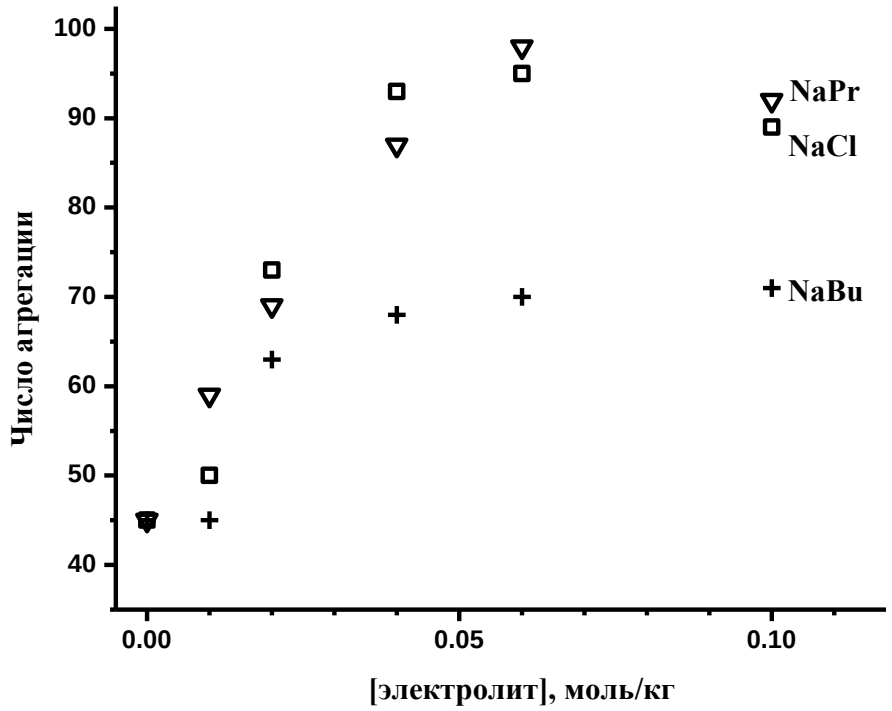


Рисунок 1.3 – Зависимость числа агрегации ДДС от содержания в системе электролитов [43].

Аналогичная зависимость прослеживается для пропанола [49, 51], бутанола [52]: в растворах ДДС с объемной долей пропанола 15% $ККМ_1$ достигает почти такого же значения, как в чистом растворе ДДС, и увеличивается с ростом содержания пропанола. Снижение $ККМ_1$ в присутствии небольших количеств спиртов можно объяснить снижением диэлектрической проницаемости раствора. Это приводит к ослаблению взаимного отталкивания полярных головок ПАВ и способствует мицеллообразованию [47]. С увеличением длины алкильной цепи возрастает невыгодность растворения в воде молекул спирта и выгодность их локализации в мицеллах. В связи с этим наблюдается снижение $ККМ_1$ ПАВ, наиболее заметное при увеличении длины углеводородного радикала и повышении концентрации спирта [53- 56]. Так в работе [57] было изучено влияние длины алкильного радикала простых спиртов на $ККМ_1$ ДДС в разбавленных водных растворах методом кондуктометрии. Показано, что движущие силы процесса мицеллообразования носят энтропийный характер и, чем больше гидрофобная часть спирта, тем более четко прослеживается уменьшение значения $ККМ_1$.

В работах [29, 58] проанализированы причины уменьшения $ККМ_1$ ДДС в присутствии низкомолекулярных электролитов. Так, в работе [29] методом кондуктометрии изучена степень диссоциации, α, мицелл ДДС. Показано, что анионы вводимого электролита приводят к малым изменениям α в отличие от катионов, при

этом увеличение α происходит в ряду $F^- > ClO_4^- > Cl^-$, а электропроводность используемых электролитов увеличивается в следующем порядке $NaF < NaClO_4 < NaCl$. Это объясняется тем, что чем выше коэффициент активности электролита, тем слабее взаимодействие между его ионами, то степень диссоциации электролита и, соответственно, его электропроводность выше. С другой стороны, если электролит имеет малый коэффициент активности, то наблюдается сильное взаимодействие между его ионами и собственные противоиноны ДДС отрываются от поверхности мицелл, увеличивая степень электролитической диссоциации. Поскольку, разница в значениях коэффициента активности используемых электролитов мала, то изменение α незначительно.

Влияние катионов на степень диссоциации мицеллы носит иной характер. Введение электролитов, содержащих в своем составе Na^+, приводит к получению экстремальной зависимости α от количества введенного электролита. Противоионы NH_4^+ вызывают на начальном этапе снижение α, а затем зависимость носит аналогичный влиянию Na^+ характер (рисунок 1.4). Зависимость степени диссоциации мицеллы ДДС от количества электролитов, содержащих в своем составе ионы K^+ и Mg^{2+}, носит иной характер, обнаруживая появление двух максимумов α. Снижение α характерно для высоких концентраций вводимых противоионов Na^+ и NH_4^+, Кроме того, в водных растворах высокой ионной силы большее число противоинов связывается с поверхностью мицеллы, уменьшая степень ее диссоциации [58].

Увеличение степени связывания с ростом концентрации соли может быть обусловлено частичным экранированием заряда мицелл с возрастанием ионной силы раствора [59] или ростом мицелл в присутствии электролита, который, в свою очередь, приводит к уменьшению плотности заряда на мицелле и, соответственно, высвобождению противоионов. Ослабление сил взаимодействия между мицеллой ДДС и собственными противоионами при введении электролитов KCl, $Mg(ClO_4)_2$ и при небольших количествах NH_4ClO_4 возможно из-за более сильного взаимодействия мицелл ДДС с NH_4^+, K^+ и Mg^{2+}, чем ионами Na^+. Ионы NH_4^+ и K^+ менее гидратированы, чем ионы Na^+ и поэтому их заряды менее защищены, чем заряд ионов Na^+. Самый высокий эффективный заряд иона среди изученных в работе [29] имеет ион Mg^{2+}. Таким образом, согласно эффективному заряду иона можно выстроить следующий ряд ионов в

порядке их влияния на степень связывания противоинов мицеллами ДДС: $NH_4^+<K^+<Mg^{2+}$.

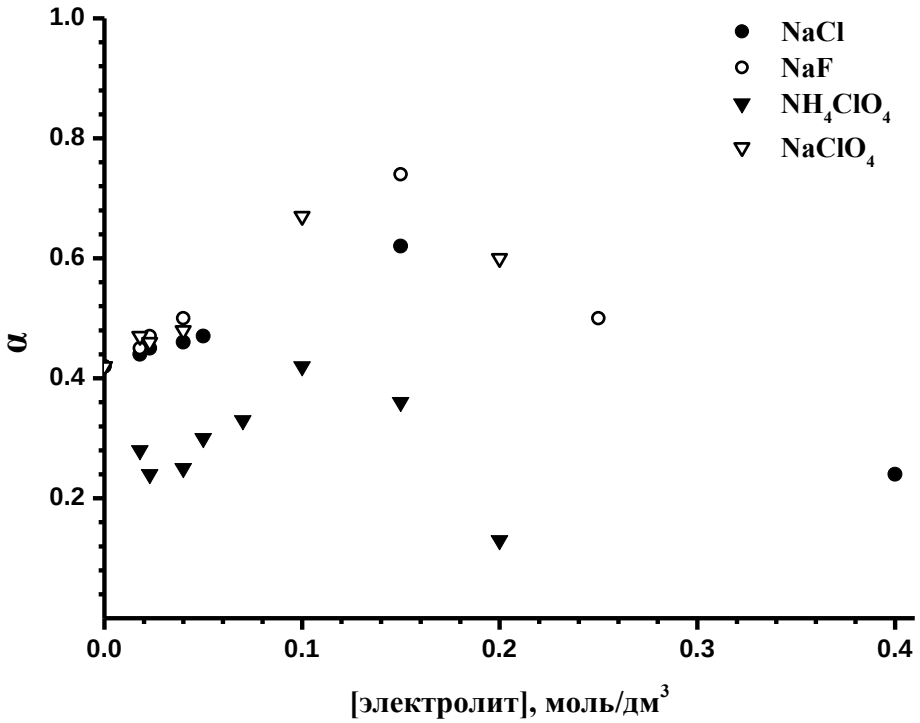


Рисунок 1.4 – Влияние электролитов на степень диссоциации мицелл ДДС [29].

Увеличение степени связывания с ростом концентрации соли может быть обусловлено частичным экранированием заряда мицелл с возрастанием ионной силы раствора [59] или ростом мицелл в присутствии электролита, который, в свою очередь, приводит к уменьшению плотности заряда на мицелле и, соответственно, высвобождению противоионов. Ослабление сил взаимодействия между мицеллой ДДС и собственными противоионами при введении электролитов KCl, $Mg(ClO_4)_2$ и при небольших количествах NH_4ClO_4 возможно из-за более сильного взаимодействия мицелл ДДС с NH_4^+, K^+ и Mg^{2+}, чем ионами Na^+. Ионы NH_4^+ и K^+ менее гидратированы, чем ионы Na^+ и поэтому их заряды менее защищены, чем заряд ионов Na^+. Самый высокий эффективный заряд иона среди изученных в работе [29] имеет ион Mg^{2+}. Таким образом, согласно эффективному заряду иона можно выстроить следующий ряд ионов в порядке их влияния на степень связывания противоинов мицеллами ДДС: $NH_4^+<K^+<Mg^{2+}$.

Алифатические спирты с увеличением их объемной доли в растворе уменьшают степень связывания противоионов мицеллами ДДС, что говорит об увеличении степени ионизации мицеллы в присутствии спиртов [57].

Для ряда органических солей имеются сведения о том, что они, уменьшая $ККМ_1$, не изменяют степень связывания противоинов мицеллами ДДС [58].

Увеличение степени связывания противоинов с поверхностью мицеллы (уменьшение ее степени диссоциации) приводит к снижению электростатического отталкивания между полярными частями молекул ДДС, что вызывает дополнительное встраивание новых молекул ПАВ в мицеллу и повышение плотности упаковки молекул в мицелле. При этом в растворе наблюдается, так называемый, рост мицелл, который заключается в постепенном изменении размеров и форм мицелл. Причем сначала образуются короткие вытянутые сфероиды или цилиндры, а затем длинные цилиндрические или червеобразные мицеллы. Достаточно широкий концентрационный интервал в котором происходит переход сфера → цилиндр принято называть второй критической концентрацией мицеллообразования (**$ККМ_2$**). Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ в растворе приводит к образованию сложных ламелярных и гексагональных структур (рисунок 1.1). Рост мицелл может наблюдаться как в водных растворах ПАВ без добавок электролитов, так и в их присутствии.

Так, в работах [60-62] изучено мицеллообразование ДДС в области $ККМ_2$ и показано, что в бессолевых средах она составляет 65 – 70 мМ. Влияние катионов низкомолекулярных электролитов на $ККМ_2$ ДДС изучено в работе [63], согласно которой переход мицеллярных агрегатов от сферы к цилиндру происходит при концентрации Na^+ 0,4 моль/л или NH_4^+ 0,2-0,35 моль/л.

Авторами работы [64] было изучено влияние галогенидов натрия на размер мицелл ДДС. Показано, что природа аниона влияет на молекулярную массу червеобразных мицелл, которая увеличивается в следующем порядке: NaSCN < NaF< NaCl < NaBr < NaI. Различия в размерах мицеллярных агрегатов могут быть вызваны влиянием природы аниона вводимой соли на гидрофобные взаимодействия в ходе образования мицелл. Однако, изучение подобных систем ДДС-галогенид натрия, в области концентраций ПАВ от 0,1 до 0,3 М, где заведомо могут формироваться только сферические мицеллы, показывает, что их молекулярная масса имеет обратную зависимость и уменьшается в следующем ряду: NaF > NaCl > NaBr > NaI. Следовательно, размер червеобразных мицелл в растворах высокой ионной силы увеличивается за счет гидрофобных взаимодействий при введении соли или за счет

разрушения водородных связей воды, в то время как сферические мицеллы, образующиеся при невысокой ионной силе раствора, уменьшаются в размерах.

Этими же авторами в работе [65] показано, что в системах с высокой концентрацией хлорида натрия формируются червеобразные мицеллы, тогда как в его разбавленных растворах образуются сферические мицеллы.

В работе [66] было изучено влияние ароматической соли *n*-толуидингидрохлорида на мицеллообразование ДДС. Методом ЯМР-диффузометрии было подтверждена адсорбция его иона на поверхности мицеллы ДДС и показано, что ароматическое кольцо (гидрофобная часть) встраивается внутрь мицеллы между алкильными фрагментами ПАВ. Введение даже небольших количеств исследуемой соли в раствор ПАВ вызывает переход сферических мицелл в стержнеобразные формы, что, в свою очередь, объясняет резкое снижение значения коэффициента диффузии, измеренного методом динамического светорассеяния и резкое возрастание вязкости раствора.

Таким образом, приведенные выше сведения показывают, что мицелла ПАВ в растворе является самоорганизованной структурой способной в зависимости от условий либо сконцентрировать и упорядочить вокруг себя противоположно заряженные частицы (например, противоионы низкомолекулярной соли), либо солюбилизировать внутрь себя полярные гидрофобные органические вещества (например, спирты). Более того, изменяя внешние условия (концентрацию электролита или спирта) можно менять размеры мицелл ПАВ. Следовательно, мицелла ПАВ представляет собой некую структурную единицу, где возможно проведение химических реакций, причем это может происходить как на ее поверхности, так и внутри самой мицеллы.

1.2 Закономерности полимеризации в структурированных растворах ПАВ

Полимеризация в мицеллярных растворах ионных ПАВ с полимеризуемыми группами является одним из наиболее изученных типов полимеризации в организованном состоянии [67-69].

Полимеризуемые ПАВ можно классифицировать по природе ионогенной группы (катионные, анионные, амфифильные) и по признаку локализации полимеризуемой группы в молекуле ПАВ – в гидрофобном “хвосте” (tail-type) или вблизи полярной “головы” (head-type). Однако наибольший интерес, в рамках настоящей работы, представляют полимеризуемые ПАВ, у которых полимеризуемая группа локализована не в самой молекуле ПАВ, а в молекуле органического противоиона, потому как в этом случае группа способная к полимеризации не связана с ковалентной связью с молекулой ПАВ. В результате полимеризации таких ПАВ формируются стехиометричные комплексы ПЭ-ПАВ, представляющие значительный практический и научный интерес [70, 71]. Несмотря на потенциальную практическую значимость этого класса соединений [72, 73], работ по полимеризации этого класса ПАВ и по изучению свойств, полученных комплексов, имеется не много.

Так в работах [74, 75] изучена полимеризация гексадецилтриметиламмоний метакрилата, в работах [76-78] изучена полимеризация додециламмоний (мет)акрилата. Полимеризация гексадецилтриметиламмоний 4-винилбензоата и его гомологов изучена в работах [79- 84]. В работах [85-87] изучены агрегационная способность и особенности полимеризации поверхностно-активных органических солей на основе *н*-алкиламинов и 2-акриламидо-2-метилпропан сульфокислоты – додециламмоний 2-акриламидо-2-метилпропан сульфоната и цетиламмоний 2-акриламидо-2-метилпропан сульфоната. Полимеризация N-акрилоил-11-аминоундекановой кислоты и ее производных изучена в работах [88-90]. Авторами [91, 67] была изучена кинетика фотоинициированной полимеризации таких соединений как алкилдиметил-4-винил-бензиламмоний хлорид.

Анализируя выше перечисленные работы можно отметить, что основное внимание авторов уделено вопросам структурной организации этих мономеров в водных растворах до и после полимеризации. В первую очередь исследуется влияние структуры мономера на его ККМ, форму и размер образующихся мицелл. Так, например, в работах [74, 75] было установлено, что гексадецилтриметиламмоний метакрилат при его концентрации выше ККМ ($9{,}8*10^{-4}$ моль/л) формирует прямые сферические мицеллы, которые по данным светорассеяния имеют радиус порядка 3 нм, а число агрегации составляет 100. В работах [77, 78] показано, что, несмотря на незначительную разницу ККМ додециламмоний акрилата и додециламмоний метакрилата, в разбавленных водных растворах первый мономер формирует

сферические мицеллы, а второй вытянутые длинные мицеллы. Более того, второй мономер способен формировать ламеллярные структуры и даже кубические фазы с повышением концентрации. Обнаруженные закономерности авторы связывают с большей гидрофобностью метакрилатного аниона. В работе [81] показано, что гексадецилтриметиламмоний 4-винилбензоат при его концентрации выше ККМ (1,6·10-4 моль/л) формирует червеобразные агрегаты. Для этого мономера характерно формирование вязкоэластичных мицеллярных растворов, которые с повышением концентрации становятся гелеобразными, что также может свидетельствовать о ламелярной структуре растворов. В процессе полимеризации гексадецилтриметиламмоний 4-винилбензоата морфология исходных мицелл сохраняется, однако их размер существенно меняется [81]. Длина полимеризованных мицелл изменяется в пределах от 40 до 120 нм и зависит от концентрации инициатора (уменьшается с увеличением концентрации инициатора). Упорядоченность структуры раствора в течение полимеризации обусловлена связями между агрегатами мономера, которые разрушаются в конце процесса, превращая систему в равновесную структуру, состоящую из отдельных цилиндрических “полимеризованных мицелл” [79, 81, 82]. В тоже время для натриевой соли N-акрилоил-11-аминоундекановой кислоты показано, что после полимеризации форма агрегатов в водном растворе сохраняется в значительной степени. Подробное исследование динамических поверхностных свойств растворов натриевой соли N-акрилоил-11-аминоундекановой кислоты и полимера, полученного его полимеризацией проведено авторами [92-94].

Необходимо отметить, что работ, в которых затрагиваются вопросы кинетики полимеризации еще меньше. Так, в работе [76] на примере додециламмоний акрилата показано, что скорость полимеризации постоянна в области существования сферических мицелл. При переходе к анизометрическим агрегатам она изменяется антибатно с концентрацией мономера, а в диапазоне наличия ламеллярной фазы - симбатно. В работе [74] изучена полимеризация в системах растворителей различной полярности – от малополярных ксилола и диоксана до воды. В системах с низкой и высокой полярностью полимеризация протекает с характерными для полимеризации в мицеллярном состоянии особенностями. Показано, что в смесях диоксана с водой, имеющих промежуточную полярность, скорость полимеризации существенно ниже, а при полимеризации мономеров в ксилоле образуются устойчивые органогели.

Таким образом, практически в абсолютном большинстве работ по мицеллярной полимеризации мономеров с полимеризуемым противоионом в качестве объектов использованы соли четвертичных аммониевых оснований или первичных аминов, а также слабых карбоновых кислот. Полимеризация мицеллообразующих мономеров не является топохимическим процессом, протекает быстро и с высокими степенями превращения при очень низких концентрациях мономера (выше ККМ). Продуктом такой полимеризации являются стехиометричные комплексы ПЭ – ПАВ, которые, как правило, нерастворимы в водных и водно-солевых растворах.

В процессе мицеллярной полимеризации мономеров с полимеризуемым противоионом макромолекула формируется на периферии мицеллы из ее контрионов, которые удерживаются вблизи ее поверхности посредством электростатических взаимодействий. Следовательно, такая полимеризация может рассматриваться не только с позиции мицеллярной полимеризации, но и с позиции матричного синтеза. Поскольку контрионы, связанные с поверхностью мицеллы, находятся в динамическом равновесии с контрионами в растворе, они могут быть заменены на любой другой контрион, содержащий двойную связь, способную к полимеризации. Более того, посторонние контрионы могут быть введены в систему в избытке, что открывает возможность получения нестехиометричных водорастворимых комплексов. Поэтому в следующем подразделе будут рассмотрены основные закономерности матричной полимеризации.

1.3 Общие сведения и закономерности матричной полимеризации ионогенных мономеров на макромолекулярных матрицах

Термин «матричная полимеризации» впервые был использован M. Szwarc в 1956 году после открытия генетического кода и молекулярного механизма воспроизведения живых организмов, и, далее, в работах C. Bamford [95] получает варианты структурированных определений. Встречающийся наряду с матричной полимеризацией термин «replica polymerization» проводит аналогию с природными биологическими

процессами, протекающими в клетке, известными как репликация и транскрипция (считывание генетического кода).

В литературе, понятие «матричная полимеризация» имеет различные определения. Так, Y.Y. Tan в работах [96] определил матричную полимеризацию как любую реакцию, предполагающую рост полимерной цепи вдоль макромолекулы-матрицы в ходе, хотя бы, *короткого отрезка* своего времени жизни. Паписов И.М. в работе [97] определил матричную полимеризацию как процесс полимеризации, при котором структура и скорость образования макромолекул определяется структурой и свойствами другой макромолекулы – матрицы.

В общем случае под матричной полимеризацией понимают процесс, в котором рост макромолекул полимера (дочернего полимера) осуществляется вдоль и под контролем других макромолекул, предварительно введенных в реакционную систему, структурно и химически комплементарных по отношению к мономеру. Общие закономерности матричной полимеризации были описаны в работах [11, 12].

Четкого критерия, согласно которому можно установить, что полимеризация имеет матричный механизм, нет. Иногда, в качестве такого критерия, используют, проявляемые в ходе полимеризации, «матричные эффекты». К ним обычно относят: кинетический эффект, выражающийся в изменении скорости полимеризации; молекулярный эффект, заключающийся во влиянии матрицы на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение дочернего полимера; а также эффект регулярности молекулярной структуры, т.е. дочерний полимер может иметь структуру комплементарную к структуре используемой матрицы [98].

В результате проявления кинетического матричного эффекта скорость полимеризации может, как увеличиться, так и уменьшиться. При этом возможно два варианта его проявления:

1) скорость образования полимерных цепей на матрицах (V_p') гораздо выше скорости их образования в свободном объеме реакционной системы (V_p). В этом случае “матричный эффект” проявиться в значительном увеличении общей скорости реакции.

2) Скорость ассоциирования растущих цепей с матрицами (V_a) гораздо больше скорости гибели их активных центров в свободном объеме реакционной системы (V_o). Общая скорость реакции, в этом случае, может, как уменьшиться, так и увеличится.

Структурный эффект может возникнуть по разным причинам:

- эффект окружающей среды. В простейшем случае макромолекула матрицы, удерживая растущую дочернюю цепь, является микрореактором, то есть создает вокруг активного центра определенную среду. Проявление этого эффекта возможно при достаточно слабом взаимодействии матрицы и дочерней цепи, когда велика вероятность нахождения конца растущей цепи в несвязанном состоянии с матрицей. Например, при матричной полимеризации метакриловой кислоты на полиэтиленгликоле в воде [99, 100] и бензоле [101] образуется полиметакриловая кислота одной и той же микроструктуры, причем такой, какая характерна для полимера, образующегося в полярном растворителе (например, метаноле).

- активация мономера. В этом случае матрица осуществляет протонизацию (активацию) мономера. Примером может служить полимеризация винилпиридина на поликислотах.

- взаимная ориентация мономеров и других структурных единиц, участвующих в актах роста. Подобное явление наблюдается, если матрица способна ориентировать надлежащим образом относительно друг друга мономер и активный центр, что отражается на химическом строении мономерных звеньев дочерней цепи. Именно такая предварительная ориентация ответственна за увеличение степени синдиотактичности полиметилметакрилата, образующегося при полимеризации метилметакрилата в присутствии изо- полиметилметакрилата в диметилформамиде [102].

Если межмолекулярные нековалентные связи между звеньями матрицы и растущей цепи достаточно слабы, то матрица способна относительно прочно связать в комплекс растущую цепь только после того, как длина последней превысит некоторую “критическую” величину [103, 104]. Это является необходимой стадией матричного синтеза, так как до момента узнавания матрица не контролирует рост цепи. Следовательно, дочерняя цепь состоит как минимум из двух блоков: фрагмента, образовавшегося до момента узнавания и фрагмента, выросшего под контролем матрицы. Подобное явление наблюдали авторы работы [105] при матричной сополимеризации метилвинилпиридина и акриловой кислоты на полифосфате натрия. Если инициирование происходит непосредственно на матрице, связанной в комплекс с метилвинилпиридином, то полимеризуется только этот мономер, а заряженная одноименно с матрицей акриловая кислота практически не участвует в реакции. Если же

инициатор находится в растворе, то выросшей до узнавания матрицы фрагмент содержит оба типа мономерных звеньев. Чередующихся блоков может быть и больше, если дочерняя цепь, достигнув в процессе роста конца цепи матрицы, способна расти дальше. Длина дочерней цепи в этом случае окажется больше длины матрицы, что наблюдалось в [99, 103]. В работе [106] на примере сополимеризации метакриловой кислоты и стирола в среде бензола на полиэтиленгликоле установлено, что в случае матричной сополимеризации константы сополимеризации зависят от концентрации матрицы.

Матричная полимеризация может протекать по механизму радикальной или ионной полимеризации, полимеризации с раскрытием цикла или по механизму реакции поликонденсации.

Необходимо также отметить существование, наряду с понятием механизма матричной полимеризации, понятия типа матричного процесса.

При изучении полимеризации акриловой и метакриловой кислот в присутствии полиэтиленгликоля Паписовым И.М. с соавторами [99] показано, что при достижении определенной длины растущих в растворе цепей поликислот происходит их ассоциация с молекулами полиэтиленгликоля. Такой тип матричной полимеризации позже получит название ‘pick up’ тип, схема которого представлена на рисунке 1.5.

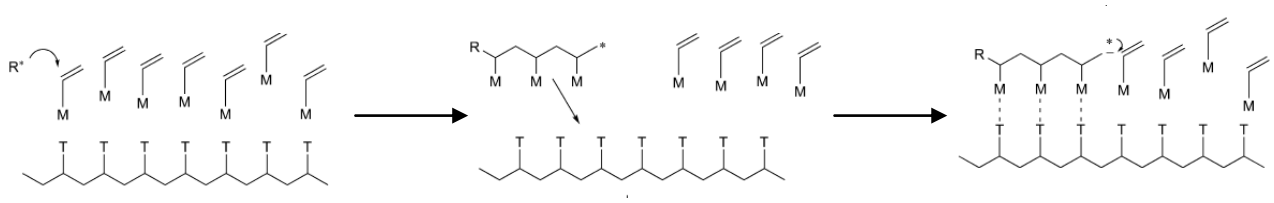


Рисунок 1.5 – Матричная полимеризация по ‘pick up’ механизму [98].

Если в системе наблюдается сильное электростатическое взаимодействие между мономером и матрицей и все мономерные противоионы жестко закреплены на поверхности матрицы [107], то в системе реализуется второй тип матричной полимеризации - ‘zip’ тип (рисунок 1.6).

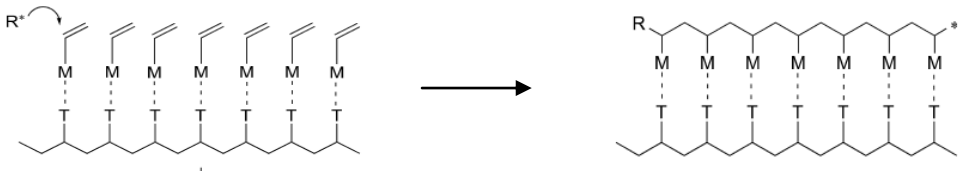
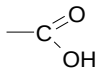
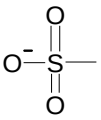


Рисунок 1.6 – Матричная полимеризация по ‘zip’ механизму [98].

Так, например, полимеризация метакриловой кислоты на поли-(N,N,N’,N’-тетраметил-N-*n*-ксилилен-этилдиаммоний дихлориде) идет по ‘zip’ типу за счет сильного электростатического взаимодействия мономера-матрицы [108].

Матрицей может служить как гомополимер, так и сополимер; соответственно в матричной полимеризации может участвовать более чем один мономер. Дочерняя цепь растет вдоль (следовательно, под контролем) цепи матрицы благодаря прикреплению этих цепей друг к другу кооперативной системой нековалентных (кулоновских, водородных и др.) связей между звеньями матрицы и дочерней цепи; матрицу в этом случае можно рассматривать как одномерный адсорбент.

Мономер	Матрица	Природа связи
		Водородная
		Дипольная
		Электростатическая

Тип матричной полимеризации сильно зависит от степени адсорбции мономера на макромолекуле матрицы, относящейся к Ленгмюровскому типу. И процесс комплексообразования макромолекулы матрицы с молекулами мономера выражается следующей равновесной реакцией [109]:

$$M + \text{-T-} \leftrightarrow \text{-T(M)-}$$

где Т – звено матрицы; $К_М$ – равновесная константа адсорбции мономера на матрице.

$К_М$ характеризует устойчивость межмолекулярной связи мономер-матрица. Ковалентные, электростатические и водородные связи между мономером и матрицей являются высоко устойчивыми.

Сильная адсорбция мономера на матрице возможна, когда сама матрица является нерастворимой в растворителе в отсутствии мономера. С другой стороны, если матрица растворяется в подходящем растворителе, то растворитель может конкурировать с мономером за местоположение на матрице, в результате чего уменьшается $К_М$. Следовательно, с помощью изменения растворителя (или температуры) можно регулировать степень адсорбции мономера на макромолекуле матрицы (или $К_М$).

Если $К_М \rightarrow \infty$ то молекулы мономера полностью адсорбируются на макромолекуле матрицы. Рост дочернего полимера на матрице происходит с добавлением соседнего «матричного» мономера (адсорбированного мономера). И если молекулы мономера правильно располагаются по матричной цепи, то скорость образования дочернего полимера сильно увеличивается. Тип полимеризации в этом случае соответствует ‘zip’ типу (рисунок 1.6).

Если $К_М$ достаточно мала, то в системе присутствуют не только адсорбированные молекулы мономера, но и матричные макромолекулы полностью сольватированные растворителем. В этом случае полимеризация начинается в растворе, и матрица образует комплекс с растущей цепью (олигомером) только после того, как длина последней превысит некоторую «критическую» величину (т. е. произойдет взаимное молекулярное узнавание) [103, 104, 110]. Рост дочерней цепи происходит с добавлением свободного мономера из окружающего раствора. Механизм полимеризации в этом случае соответствует ‘pick up’ типу (рисунок 1.5). Следовательно, дочерняя цепь состоит как минимум из двух блоков: фрагмента, образовавшегося до момента узнавания и фрагмента, выросшего под контролем матрицы.

Образование поликомплекса выражается следующим образом:

$$Полимер + Олигомер \overset{k_C}{\leftrightarrows} Поликомплекс$$

где k_C является равновесной константой комплексообразования.

По мере удлинения растущей цепи до критической длины, константа равновесия k_C сильно увеличивается за счет увеличения кооперативного взаимодействия между дочерней цепью и матрицей и, в конце концов, процесс комплексообразования матрица-олигомер становится необратимым. Отметим, что чем больше критическая длина олигомера (растущей цепи), тем меньше k_C. В некоторых случаях [99, 111] для образования относительно устойчивого поликомплекса достаточно критической длины, соответствующей степени полимеризации до нескольких десятков или даже менее

десяти. Например, при матричной полимеризации метакриловой кислоты в присутствии полиэтиленгликоля узнавание происходит при длине растущих цепей в 10-15 звеньев [110].

Tan и Challa [112] предложили использовать отношение между относительной скоростью полимеризации $R_{отн}$ и концентрацией матрицы или мономера как критерий для различия типов матричной полимеризации. $R_{отн}$ определяется отношением общей скорости матричной полимеризации к скорости полимеризации без матрицы в большинстве случай $R_{отн}$ больше единицы. Однако, необходимо отметить, что между этим механизмами не существует четкой границы, если критическая длина слишком мала, то типы полимеризации переходят один в другой.

Таким образом, если матрицу способны узнавать лишь достаточно длинные растущие цепи, контроль практически отсутствует, а структура образующихся полимеров не отличаются от структуры полимеров, полученных обычной свободнорадикальной полимеризацией. Иными словами, чем сильнее межмолекулярное взаимодействие (т.е. чем больше K_M или k_C), тем строже матрица контролирует строение дочернего полимера, а наиболее строгий контроль реализуется при достаточно сильном комплексообразовании мономера с матрицей. Критическая длина растущих макромолекул связана с устойчивостью поликомплекса и зависит от условий проведения реакции, поэтому, варьируя условия, можно направленно менять структуру дочерних цепей и, следовательно, структуру и свойства конечного продукта [12].

Для того чтобы принять решение о типе матричной полимеризации, помимо определения K_M, можно попытаться установить связь между общей скоростью полимеризации в присутствии матрицы $R_{р,м.общ}$, и концентрацией матрицы или между относительной скоростью $R_{отн}$ и отношением $[T]/[M]_0$ при постоянной концентрации мономера (Рисунок 1.7). На рисунке 1.7 для ‘zip’ типа относительная скорость $R_{отн}$ в зависимости от $[T]/[M]_0$ достигает максимального значения в точке эквимольного соотношения между матрицей и мономером, а затем уменьшается. При этом для ‘pick up’ типа относительная скорость $R_{отн}$ после достижения максимума в точке [T], соответственной критической концентрации [T]* остается стабильной величиной. Критическая концентрация [T]* понимается как концентрация, в которой макромолекулы матрицы начинают перекрывать друг друга [96].

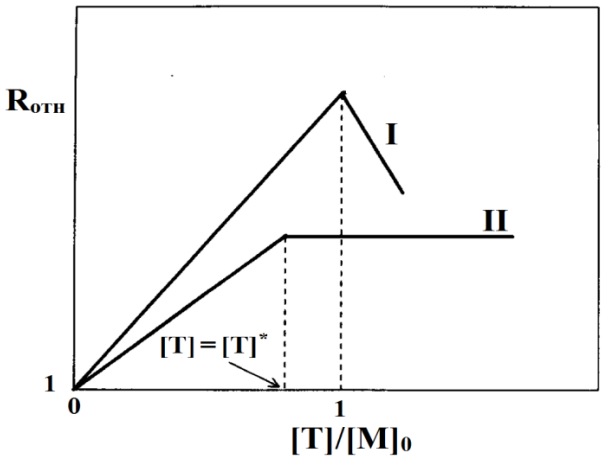
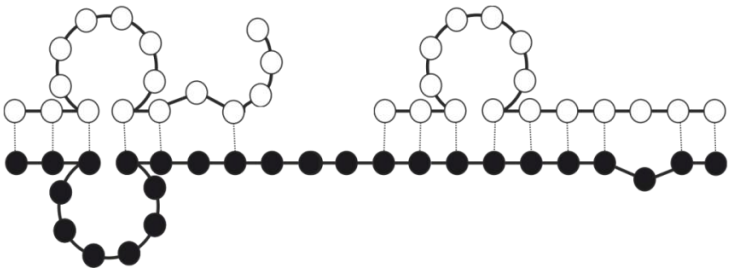
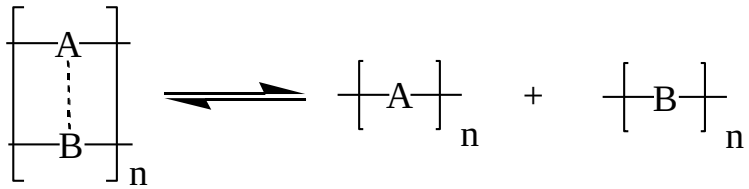


Рисунок 1.7 - Зависимость $R_{отн}$ от $[T]/[M]_0$ при постоянной начальной концентрации мономера в матричной полимеризации.

Следует отметить, что в структуре поликомплексов, полученных матричной полимеризацией и смешением могут наблюдаться существенные отличия. Как правило, структуры поликомплексов неидеальны и содержат различные дефекты: свободные звенья, петли, концы цепей и линейные свободные фрагменты т.д. [113- 116].

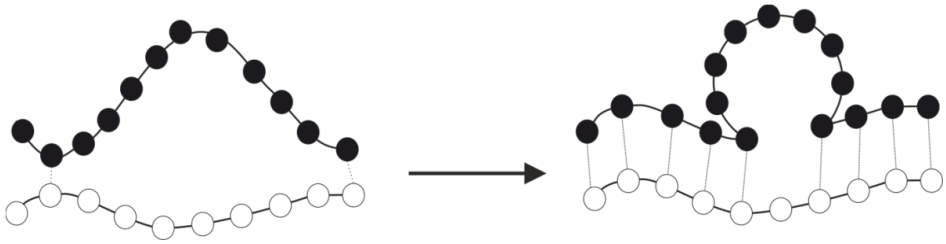


При этом различают равновесные и неравновесные дефекты. Равновесные дефекты образуются из-за обратимой ассоциации - диссоциации на уровне сегментов цепей в комплексе.



Неравновесные дефекты могут оказаться "заморожены" в структуре поликомплекса в процессе его образования из-за возможности одновременного инициирования комплексообразования в нескольких точках соприкосновения молекулярных клубков и

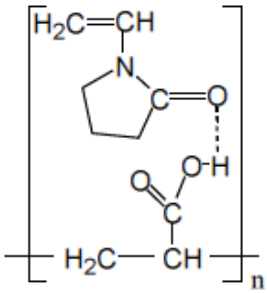
прогрессивного уменьшения молекулярной подвижности цепей компонентов поликомплекса по мере увеличения доли жестких двутяжных участков. Достижению равновесных структур может дополнительно препятствовать компактизация клубков поликомплекса вследствие его плохой растворимости. В этом случае минимум свободной энергии не может быть достигнут, хотя в термодинамических расчетах сформированные структуры можно считать квазиравновесными из-за их устойчивости во времени:



Возникновение равновесных дефектов неизбежно при матричной полимеризации. Возникновение неравновесных дефектов маловероятно, т.к. элементарный акт образования поликомплекса совпадает с элементарным актом роста дочерней цепи. Так, поликомплексы, полученные матричной полимеризацией акриловой кислоты на поливинилпирролидоне содержат меньше таких дефектов как не связанные в комплекс петли, чем поликомплексы приготовленные смешением готовых компонентов [117]. Показательно, что доля петель в матричном поликомплексе после его диссоциации и последующей реконструкции равна доле петель в поликомплексе полученном смешением. Равновесная ассоциация-диссоциация в структуре поликомплекса наиболее вероятна при слабых межмолекулярных взаимодействиях. При сильных взаимодействиях, когда устойчивы даже комплексы матрица-мономер, могут формироваться полиэлектролитные комплексы с очень совершенной структурой. Так, полимеризация винилпиридина на изотактической полиакриловой кислоте при pH=5,6 приводит к образованию кристаллизующихся полиэлектролитных комплексов. При этом в зависимости от исходных концентраций реагентов образуются полиэлектролитные комплексы с различной кристаллической модификацией.

Кроме вариантов проведения матричной полимеризации, описанных в работах [99-104], в которых в качестве матрицы использованы поликислоты и полиэтиленгликоль, в литературе также описана полимеризации N-винилпирролидона с

использованием полиметакриловой кислоты в качестве матрицы [118, 119]. Взаимодействие полиметакриловой кислоты с N-винилпирролидоном осуществляется посредством водородных связей между карбоксильными группами матрицы и карбонильными группами мономера:



В связи с кислотной диссоциацией полиметакриловой кислоты в воде полимеризация проведена в полярном органическом растворителе диметилформамиде. Для исследования использовали три образца полиметакриловой кислоты: синдиотактическую, атактическую и изотактическую. Было показано, что во всех случаях наблюдалось увеличение скорости реакции по сравнению с обычной радикальной полимеризацией. При этом с увеличением длины цепи и содержанием синдиотактического изомера повышение скорости реакции становится более явным. По мнению авторов данное явление связано с формированием устойчивых комплексов между N-винилпирролидоном и синдиотактической полиметакриловой кислотой.

В работах В.А. Кабанова, О.В. Каргиной с соавторами [120- 125] изучена полимеризация винилпиридина на различных поликислотах. Основой для постановки опытов послужило открытие спонтанной полимеризации четвертичных солей винилпиридина в органических растворителях [126, 127]. Параллельно было установлено, что винилпиридин легко превращается в полимер в присутствии протонных кислот в органических растворителях и в воде [128]. Экспериментально было доказано, что полимеризация инициируется присоединением аниона к активированной по отношению к нуклеофильным реагентам двойной связи кватернизованного винилпиридина. Причем в роли нуклеофила выступают молекулы винилпиридина, находящиеся в равновесии с катионами винилпиридина. Здесь следует отметить, что в этом случае винилпиридин полимеризуется с заметными скоростями даже в разбавленных растворах (0,1 – 0,3 моль/л) водных растворах. При добавлении в реакционную систему неполимеризующейся соли, содержащий тот же анион, что и

кислота, взятая для нейтрализации, скорость реакции возрастает, причем при определенных концентрациях меняется порядок реакции по мономеру.

Также было установлено, что при добавлении органических поликислот наблюдается резкое увеличение скорости по сравнению со скоростью полиреакции в присутствии низкомолекулярных кислот, а продукт реакции представляет собой солевой комплекс стехиометрического состава. Зависимость скорости полимеризации от pH реакционной среды экстремальна. Добавление в систему неполимеризующихся низкомолекулярных солей приводит к снижению скорости матричной полиреакции. Это связано с тем, что катионы добавленной соли вытесняют с матриц катионы винилпиридина.

Изучено так же влияние структуры матрицы на кинетику полимеризации винилпиридина. Для этого исследована полимеризация в присутствии полиакриловой кислоты и поли-L-глутаминовой кислоты. Известно, что поли-L-глутаминовая кислота в отличии от полиакриловой кислоты в узком интервале pH претерпевает кооперативный комформационный переход спираль – клубок, сопровождающейся значительным изменением гибкости, размеров и формы макромолекул и расстояний между карбоксильными группами [129]. В случае полиакриловой кислоты в интервале pH от 5 до 6 скорости реакции различаются незначительно. При pH = 6 реакция идет несколько быстрее, чем при pH = 5. Для поли-L-глутаминовой кислоты при изменении pH от 5 до 6 наблюдается существенное падение скорости полимеризации.

Известно использование в качестве матрицы хитозана. Так, например, матричная полимеризация акриловой кислоты на хитозане позволила получить полимер, обладающий сильной адгезионной способностью и ограниченной растворимостью в воде, что является важным при получении препаратов направленной доставки лекарственных средств [130]. В этом случае связывание мономера с матрицей осуществляется за счет водородных связей. Полиакриловая кислота, полученная свободнорадикальной полимеризацией в воде или органических растворителях, в отсутствии хитозана обладает хорошей растворимостью и высокой температурой стеклования. В то время как, температура стеклования полиакриловой кислоты, связанной с хитозаном комплексом уменьшается.

Таким образом, краткий анализ литературных данных в области матричной полимеризации показал, что матричная полимеризация является перспективным

способом синтеза полиэлектролитов. Однако использование макромолекул в качестве матрицы влечет за собой один существенный недостаток. Продуктом полимеризации в этом случае является стехиометричный полиэлектролитный комплекс, как правило, нерастворимый в известных органических растворителях. И регенерация матрицы, а также выделение дочернего полимера представляет собой крайне сложную задачу. Например, в работе [131] показано, что при матричной полимеризации теоретически возможна регенерация матрицы, т.е. освобождение ее из образующегося в процессе реакции поликомплекса. Такой случай может быть реализован в присутствии в реакционной системе одновременно молекул двух различных матриц – относительно коротких цепей сильной матрицы и длинных цепей слабой. При этом растущая на сильной матрице цепь по достижению определенной степени полимеризации перейдет в результате реакции замещения на слабую матрицу, освободившаяся сильная матрица может далее контролировать рост новых макромолекул. Однако дочерний полимер при этом связан с более слабой матрицей во вторичный комплекс, поэтому этот подход не решает проблему выделения дочернего полимера.

В отдельных случаях матрицей могут быть коллоидные частицы или граница раздела двух фаз. Перспективным представляется использование мицелл ПАВ в качестве матрицы, поскольку мицеллы ПАВ являются динамичными образованиями [132]. Так, например, в работе [133] проведено сравнительное исследование полимеризации винилпиридина в водных растворах полистиролсульфаната натрия и додецилсульфата натрия (ДДС), при концентрациях последнего значительно выше ККМ. Было установлено, что полимеризация 4-винилпиридина как в растворе полистиролсульфаната натрия, так и растворе ДДС сопровождается аналогичным кинетическим эффектом. Однако при использовании ДДС не наблюдается структурный матричный эффект. Тем не менее, развитие исследований, связанных с использованием мицелл ПАВ в качестве матриц, является перспективным, поскольку продуктом полимеризации в этом случае будет комплекс полиэлектролит – ПАВ. Повышенный интерес к таким системам обусловлено их необычными свойствами и возможностями практического применения в областях экологии, медицины и фармацевтики. Особенностью этих полимерных комплексов является наличием внутримолекулярных мицелл ПАВ, обладающих значительной солюбилизующей способностью по отношению к органическим соединениями различных классов.

1.4 Закономерности образования комплексов полиэлектролит – ПАВ и их свойства

Комплексы полиэлектролит – ПАВ (ПК) могут быть получены смешением растворов готовых компонентов. Существует также и возможность получения ПК из полиэлектролитных комплексов (комплексов образованных двумя полиэлектролитами) по реакции ионного обмена между комплексом и ПАВ [134-136]. Суть этого способа сводится к тому, что полианионы, входящие в состав полиэлектролитного комплекса, способны замещаться на ионы ПАВ соответствующего заряда.

Однако наиболее изученным способом получения ПК является первый из указанных, поэтому в данном разделе будут рассмотрены основные закономерности формирования ПК при смешении растворов ПЭ и ПАВ.

1.4.1 Движущие силы формирования комплексов полиэлектролит – ПАВ и мицеллобразование ПАВ в присутствии полиэлектролитов

Известно, что растворение ПАВ в воде приводит к кластеризации молекул воды вокруг гидрофобных фрагментов молекул ПАВ, что является невыгодным с точки зрения энтропии системы, поэтому при некоторой концентрации ПАВ в растворе – критической концентрации мицеллообразования (ККМ) – происходит образование мицелл. Формирование мицелл ПАВ в присутствии полиэлектролита также имеет энтропийную природу. Как следует из схемы взаимодействия (рисунок 1.8), приведенной на примере взаимодействия катионного полиэлектролита с анионным ПАВ, в результате электростатического связывания компонентов комплекса в раствор выделяются низкомолекулярные противоионы, которые в растворе полимера в значительной степени сконденсированы на цепи [137 -141]. Поэтому, образование

мицелл на макромолекулах полиэлектролитов сопровождается дополнительным выигрышем энтропии системы за счет высвобождения малых ионов.

Связывание ПАВ с полиэлектролитом начинается при некоторой пороговой концентрации ПАВ в растворе, называемой критической концентрацией ассоциации (ККА) ПАВ [13, 35,142].

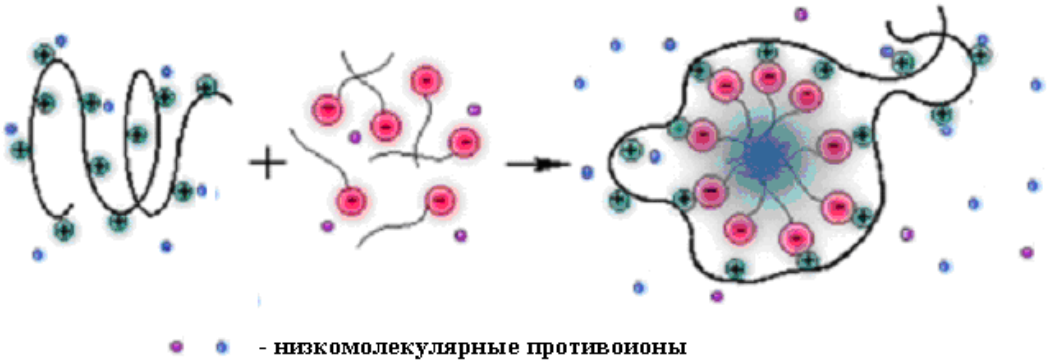


Рисунок 1.8 - Схема реакции взаимодействия поликатиона с анионным ПАВ.

В работах [3, 36] показано, что водорастворимые полимеры облегчают мицеллообразование ионных ПАВ, экранируя полярные группы ПАВ в мицелле. Процесс сопровождается снижением химического потенциала ПАВ, что инициирует мицеллообразование на полимере при более низкой концентрации ПАВ, чем в отсутствие полимера (рисунок 1.9).

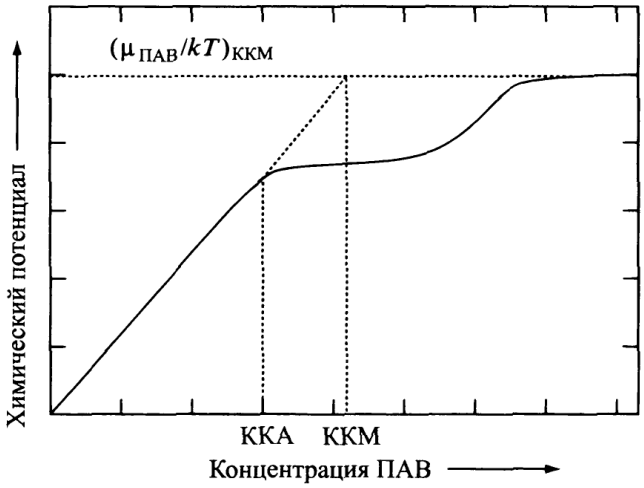


Рисунок 1.9 - Зависимость химического потенциала μ, деленного на kT, от логарифма концентрации ПАВ [36].

Процесс мицеллообразования ПАВ на макромолекулах носит кооперативный характер (рисунок 1.10). Процесс характеризуется резким увеличением степени связывания в узком интервале концентрации свободного ПАВ. [136, 143 - 146].

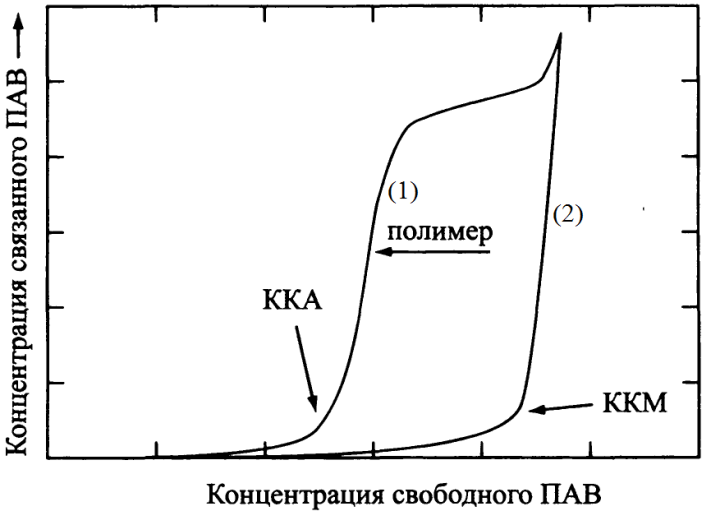


Рисунок 1.10 - Общий вид изотермы связывания ионов ПАВ противоположно заряженным полиэлектролитом (1) и агрегация ионов ПАВ в отсутствии полимера (2) [147].

Как видно из изотермы связывания, приведенной на рисунке 1.10, при низких концентрациях ПАВ компоненты практически не взаимодействуют между собой. В точке ККА происходит сильное кооперативное взаимодействие. При более высоких концентрациях зависимость выходит на плато, а затем снова наблюдается увеличение концентрации свободных молекул ПАВ или активности ПАВ до тех пор, пока изотерма связывания не сольется с кривой, полученной в отсутствие полимера.

Взаимодействие в смесях ПАВ и полимера в воде можно изучать экспериментально, например, с помощью измерения поверхностного натяжения растворов (рисунок 1.11). Тот факт, что мицеллообразование ПАВ в присутствии полимера начинается при концентрациях ПАВ выше ККА, является общепризнанным. Однако в работах [148 - 150] для систем катионных ПАВ и анионных полиэлектролитов методами двойного лучепреломления и калориметрического измерения выявлено, что взаимодействие ПЭ-ПАВ происходит уже при концентрациях ПАВ ниже ККА.

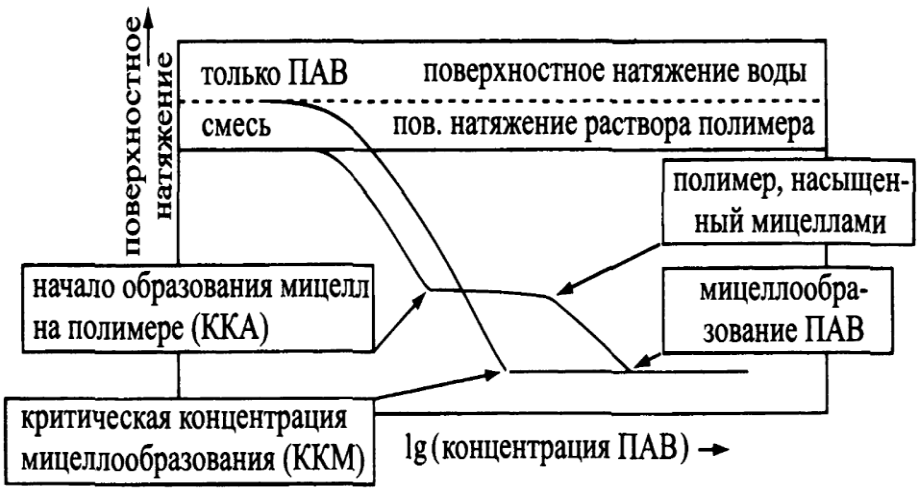


Рисунок 1.11 - Схематическое представление концентрационной зависимости поверхностного натяжения смешанных растворов полимера и ПАВ[151].

Авторы предполагают, что связывание ПАВ-ПЭ при концентрациях ПАВ ниже ККА основано на электростатическом взаимодействии и является некооперативным (рисунок 1.12). Это явление качественно отличает полиэлектролиты от незаряженных (неионогенных) полимеров.

Разница в значениях между ККА и ККМ может быть различной в зависимости от типа взаимодействия между двумя компонентами (гидрофобных или электростатических взаимодействий).

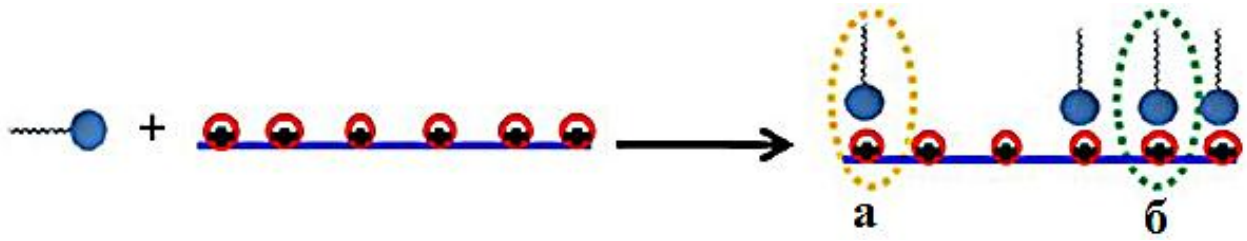


Рисунок 1.12 - Типы связывание ионов ПАВ с противоположно заряженным полиэлектролитом: а) – до ККА связывание является некооперативным, б) – при концентрации ПАВ выше ККА связывание является кооперативным.

Для сильного взаимодействия, соответствующего системе противоположно заряженных ПЭ-ПАВ (например, полиакриловой кислоты и додецилтриметиламмоний бромида), ККА значительно ниже, чем ККМ. Величина ККА в таких системах на 2-3 порядка ниже, чем ККМ [149].

Для слабого взаимодействия, ККА ниже, но, сопоставима с ККМ. Такой случай соответствует системам, содержащим неионогенный полимер и ионногеный ПАВ, или

системам, содержащим неионогенный ПАВ и полиэлектролит [152 - 154]. В системах, в которых оба компонента являются неионогенными, взаимодействие очень слабо (ККА≈ ККМ) [155].

Ионные ПАВ взаимодействуют с водорастворимыми полимерами самых разных типов. Это зависит от природы ПАВ, т. е. от природы полярной головной группы и длины алкильных фрагментов молекулы ПАВ. Анионные ПАВ взаимодействуют с полимерами сильнее, чем катионные. Слабое взаимодействие катионных ПАВ объясняется более прочным связыванием мицеллами этих ПАВ собственных противоионов и более громоздкими полярными головными группами [3, 156 -158], в результате чего их взаимодействие с гидратной оболочкой полимеров менее благоприятно.

Неионные ПАВ характеризуются слабой склонностью к взаимодействию с гидрофильными полимерами из-за отсутствия дополнительной стабилизации мицелл. Они ассоциируют с полимерами только в исключительных случаях. Ситуация коренным образом меняется в случае полимеров с гидрофобными фрагментами, с которыми молекулы неионных ПАВ могут связываться за счет гидрофобных взаимодействий.

Как известно, ассоциация молекул ПАВ внутри макромолекул полимеров приводит к образованию внутримолекулярных мицеллоподобных структур [159]. Поэтому зависимость ККА от длины алкильных фрагментов ПАВ подобна зависимости ККМ: с увеличением длины алкильного фрагмента ПАВ ККА уменьшается. Отметим, что при увеличении длины гидрофобного фрагмента ПАВ степень изменения величины ККА для гибких полимеров больше, чем для жестких полимеров. При переходе от додецилтриметиламмоний бромида (C_{12}) к цетилтриметиламмоний бромиду (C_{16}) для сульфоната полиакриламида значение ККА снижается в 20-23 раза, а для натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) значения ККА снижается всего лишь в 5-6 раз [160, 161].

Отталкивание одноименно заряженных ионогенных групп ПЭ в полимерной цепи также оказывают большое влияние на процесс комплексообразования. В некоторых случаях, например в системах с участием амфифильных полимеров, такие взаимодействия могут стать доминирующими и определяющими ККА. С помощью модификации полимера можно изменять ККА. Слабо взаимодействующая система (например, полиакриловая кислота - неионогенное ПАВ) путем модификации полимера

(например, увеличение гидрофобности) постепенно переходит в сильно взаимодействующую. ККА в этом случае уменьшится со значения, близкого к ККМ, до гораздо более низких значений [162].

В случае смешения гибкоцепных полимеров и достаточно длинных алкильных фрагментов ПАВ, например, система сульфонат полиакриламида - цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), плотность заряда полиэлектролита мало влияет на ККА, но явно влияет на степень кооперативности [149, 162]. Малое влияние плотности заряда на ККА объясняется тем, что, во-первых, в области ККА ионная сила таких растворов определяется ионами ПЭ и, конечно, мала, а, во-вторых, кооперативный параметр (u) снижается с увеличением плотности зарядов полимеров. Причина заключается в том, что для гибкоцепных полиэлектролитов с высокой плотностью заряда, расстояния между заряженными звеньями малы, поэтому связывание с ионами ПАВ проще (рисунок 1.13а), а нейтральные звена гибкоцепных полиэлектролитов с низкой плотностью заряда могут образовать петли (рисунок 1.13б). В работе [163] показано, что числа агрегации ПАВ в мицеллах в обоих случаях одинаковы.

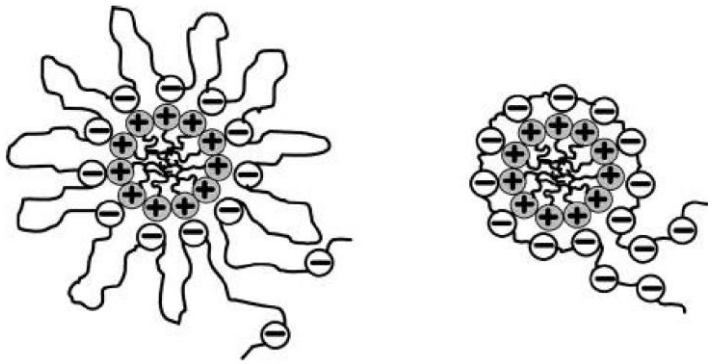


Рисунок 1.13 - Схема ассоциации гибких полиэлектролитов и противоположно заряженных мицелл ПАВ. а – ПЭ с низкой плотностью заряда, б – ПЭ с высокой плотностью заряда.

В случае крайне низкой плотности заряда полимерной цепи (≈10 %) и ПАВ с небольшим алкильным фрагментом, например, система ПАМС - додецилтриметиламмоний бромида (ДТАБ), значение ККА невозможно определить. При этом их взаимодействие является некооперативным из-за слабых гидрофобных взаимодействий и электростатических взаимодействий (из-за больших расстояний между заряженными звеньями).

В случае жесткоцепных ПЭ на формирование комплекса влияет персистентная длина макромолекулы. Величина ККА быстро возрастает с повышением жесткости ПЭ, особенно когда персистентная длина полимерной цепи превышает размер мицеллы ПАВ [164].

В работе [163] на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) изучено влияния плотности зарядов жесткоцепного полиэлектролита на процесс комплексообразования с алкилтриметиламмоний бромидами (C_nТАБ). Установлено, что ККА увеличивается со снижением плотности заряда из-за менее благоприятных условий для реализации взаимодействия. А с увеличением плотности заряда увеличивается степень кооперативности и число агрегации ПАВ.

Числа агрегации ПАВ для додецилтриметиламмоний бромида и тетрадецилтриметиламмоний бромида в присутствии NaКМЦ оказываются такими же, как и числа агрегации ПАВ в их соответствующих растворах, не содержащих ПЭ. В общем, результаты подтверждают картину, что полиион стабилизирует мицеллы ПАВ, выступая в качестве «облака противоионов». Свободная энергия формирования этого облака отражается в числе агрегации и ККА для ПАВ. В таких системах степень кооперативности обычно пропорциональна числу агрегации. Взаимосвязь изменения степени кооперативности с числом агрегации может быть объяснена моделью мицеллообразования внутри жесткоцепных полимеров.

Отметим, однако, что существует конкуренция между эффектом жесткости полимерных цепей и гидрофобным взаимодействием. Например, полистирол сульфонат натрия показывает гораздо меньшие значения ККА, чем другие гибкие полиэлектролиты из-за высокой гидрофобной цепи [163].

Микроструктура макромолекулы полиэлектролита также влияет на взаимодействие полиэлектролит-ПАВ. Например, ассоциация додецилтриметиламмоний бромида на синдиотактической макромолекуле полиметакриловой кислоты происходит легче, чем на атактической [165]. Показано, что с увеличением содержания rr-триад макромолекула полиметакриловой кислоты становится менее гидрофобной, более гибкой и сильной кислотой.

Авторы работы [166] на основе комплексов полиэтиленоксида (ПЭО)-ДДС в водно-солевой растворе показали, что есть пороговая величина M_w, ниже которой комплексообразование не происходит (M_w(ПЭО) <1000). Дальше существует интервал

молекулярной массы, в котором ККА при комплексообразовании уменьшается с ростом молекулярной массы ПЭ (1000< M_w(ПЭО) <8000). Для растворов ПЭО-ДДС, M_w(ПЭО) которых больше 8000 ККА системы остается неизменной с ростом молекулярной массы ПЭО (Рисунок 1.).

На рисунке 1.14 в диапазоне (А) нет комплексообразования, и, если бы отдельные молекулы ПЭО связывались с мицеллами ПАВ, то образующиеся комплексы бы переходили от «агрегационного» в «солюбилизационное» состояние, в котором маленькие молекулы полимера солюбилизуются внутри мицелл ПАВ (рисунок 1.14с). В диапазоне (В) длина макромолекулы ПЭО достаточно большая для формирования ПК, но обеспечивает образование только одной мицеллы ПАВ в одной макромолекуле ПЭ. Значение ККА и число агрегации уменьшается с ростом M_w(ПЭО). Поскольку одна макромолекула связывается только с одной мицеллой ПАВ, количество частиц ПК этих систем пропорционально массовой концентрации полимера (рисунок 1.14б). В диапазоне (С) каждая макромолекула может содержать несколько мицелл ПАВ, ККА не зависит от M_w(ПЭО).

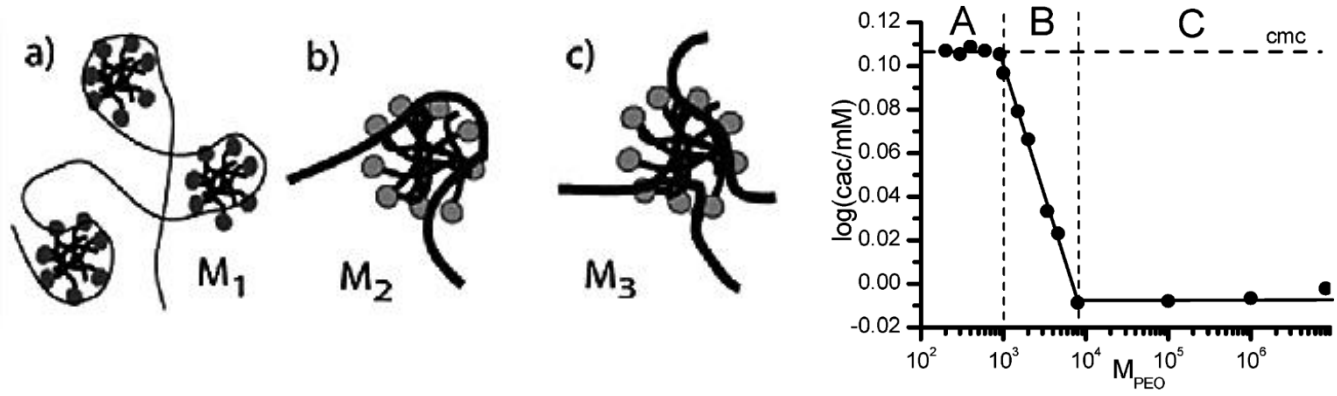


Рисунок 1.14 – Влияние молекулярной массы полиэтиленоксида (M1 > M2 > M3) на структуру формирующихся комплексов.

Процесс связывания ионов ПАВ ПЭ также зависит от ионной силы и температуры. На рисунке 1.15 представлены изотермы связывания тетрадецилпиридиний бромида декстрансульфатом натрия в присутствии различных концентраций NaCl в растворе. Видно, что, введение низкомолекулярных солей приводит к уменьшению констант связывания и сопровождается увеличением кооперативности процесса. Смещение изотерм сорбции в сторону более высоких концентраций ПАВ с ростом ионной силы раствора свидетельствует о значительном

вкладе электростатических взаимодействий ионов ПАВ и ионизованных групп ПЭ в процесс комплексообразования.

Измерения, проведенные методами электропроводности и дифференциальной рефрактометрии показали, что с добавлением соли в систему полимер-ПАВ стабилизируется связывание мицелл ПАВ с полимерами. При этом наблюдалось увеличение аффинности связывания анионных или катионных [167] ПАВ с неионогенными полимерами (ПЭО, поливинилпирролидон).

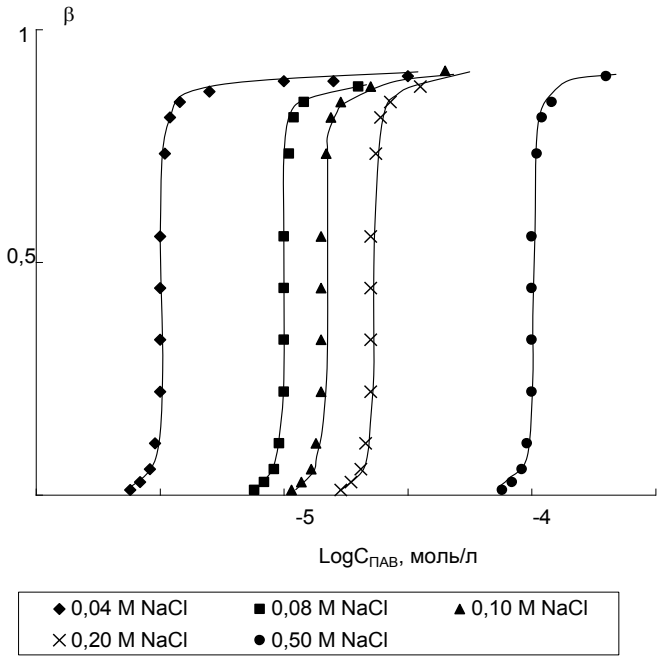


Рисунок 1.15 - Изотермы сорбции тетрадецилтриметиламмоний бромида декстрансульфатом натрия в присутствии различных количеств NaCl [143].

Наличие соли приводит к снижению электростатического отталкивания между головными группами молекул ПАВ внутри связанных мицелл и также между самими связанными мицеллами на цепи полимера. Поэтому ККА системы в водно-солевом растворе проявляется раньше чем в чистой воде. И при переходе от водного раствора к водно-солевому раствору состав φ комплексов [168, 169] увеличивается (при чем Z не меняется), также как и числа агрегации ПАВ.

При смешении растворов полимеров и ПАВ размер частиц полученных комплексов может быть больше или меньше исходного размера макромолекул полимера. Так, например, комплексы, образованные за счет сильного электростатического взаимодействия между ионогенными ПАВ и гибкоцепными

полиэлектролитами имеют размеры меньше размеров исходных полимеров (например, комплексы сульфоната полиакриламида – цетилтриметиламмоний бромида, полиакриловой кислоты - додецилтриметиламмоний бромида, поли-N,N,N-триметил-N-метакрилоилоксиэтиламмоний хлорида - додецилсульфат натрия [162, 170, 171]). В этом случае, при комплексообразовании наблюдается сильное изменение конформации ПЭ. При концентрациях ПАВ выше ККА гибкоцепные полиэлектролиты частично коллапсируют и при дальнейшем добавлении ПАВ значительная часть ПЭ обертывается вокруг мицелл. В случае взаимодействия гибких полимеров с ПАВ, на размер комплексов также влияет конкурентное взаимодействие между двумя процессами: связывание ионов ПАВ макромолекулами ПЭ и внутрицепочечное отталкивание одноименно заряженных ионогенных групп ПЭ, что может даже привести к частичному коллапсу цепи [153]. Комплексы, полученные при взаимодействии неионогенных полимеров (например, полиэтиленоксида [168, 172, 173] и поливинилпирролидона [167]) с додецилсульфатом натрия, в водном растворе имеют размеры больше исходных полимеров в результате электростатического отталкивания между мицеллами ПАВ, закрепленными в цепи полимера. Потенциал взаимодействия закрепленных мицелл зависит от ионной силы раствора (размер комплекса уменьшается с повышением концентрации простых солей в растворе за счет эффекта экранирования). Однако, для этилгидроксиэтилцеллюлозы при смешении с тем же ПАВ размеры комплекса меньше размеров исходного полимера примерно 4 раза. Это объясняется достаточно высокой гидрофобностью полимера, что приводит к дополнительным гидрофобным взаимодействиям между полимерными цепями, которые, в свою очередь, усилены добавлением ПАВ, что и дает сильное изменение конформации полимерных молекул [174].

1.4.2 Фазовые переходы в системах ПЭ – ПАВ. Причины диспропорционирования

Как было отмечено выше, комплексы полиэлектролитов и противоположно заряженных мицеллообразующих ПАВ самопроизвольно образуются при смешении водных растворов компонентов. Такие комплексы представляют собой частицы мицеллярной фазы, поверхностный заряд которых нейтрализован звеньями полиэлектролитных цепей [175, 176]. При избытке полиэлектролита в разбавленных

растворах могут быть получены растворимые нестехиометричные ПК, сосуществующие с ионами ПАВ [177]. Показано, что минимальное число агрегации ионов ПАВ $n_{мин}$ и структура агрегатов, включенных в состав растворимых комплексов, зависят от химического строения полиэлектролита [178, 179]. В частности, комплексы минимального состава, образующиеся при взаимодействии полиакрилата натрия с цетил- и тетрадецилтриметиламмоний бромидами, являются "монополимерными" ПК, в которых одна цепь полиэлектролита связана с одной (единой) небольшой ($n_{мин} \sim 10^2$), вероятно, сферической мицеллой, аналогичной сферическим мицеллам, характерным для свободных ПАВ. В противоположность этому каждая частица ПК, образующегося при взаимодействии полидиаллилдиметиламмоний хлорида с додецилсульфатом натрия (ДДС), который в свободном состоянии также характеризуется числом агрегации порядка 10^2, содержит около 10^2 полиэлектролитных цепей, а $n_{мин}$ составляет величину порядка 10^5 [180].

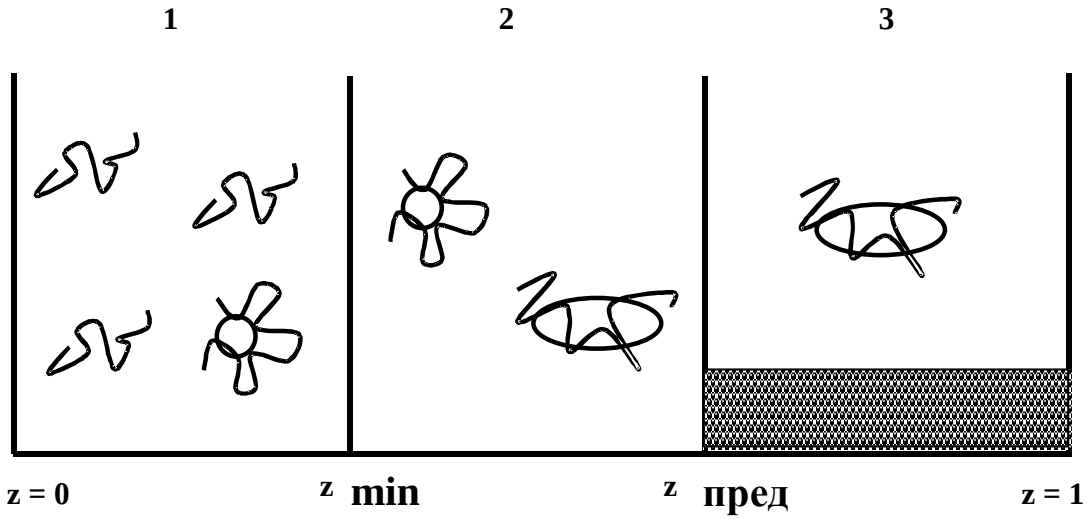


Рисунок 1.16 - Схема, иллюстрирующая формирование комплексов ПЭ-ПАВ

Как показано на схеме, приведенной на рисунке 1.16, в зависимости от соотношения ПЭ÷ПАВ в общем случае можно выделить три области составов реакционной смеси [177, 178]. В области 1 при $0 < Z < Z_{min}$ количество ПАВ недостаточно для образования мицелл минимального размера на каждой цепочке полиэлектролита, и в такой системе наблюдается диспропорционирование, т.е. неравномерное распределение ионов ПАВ по макромолекулам. Причина диспропорционирования в таких системах заключается в необходимости формирования

мицелл, характеризующихся некоторым минимальным числом агрегации, теоретически предсказанным в работе [181]. При этом в растворе сосуществуют частицы ПК, включающие мицеллу ПАВ, минимального для данных условий размера (т.е. с минимальным числом агрегации nмин), и свободные макромолекулы полиэлектролита. Величина nмин связана со значением минимального состава комплекса φмин простым соотношением: $\varphi_{мин}=n_{мин}/P_w$ где P_w – степень полимеризации полиэлектролита [178]. Следует отметить, что для молекулярно-дисперсных ("монополимерных") ПК минимальное число агрегации $n_{мин}$ представляет собой число агрегации ионов ПАВ в одной (единой) мицелле ПАВ, связанной с макромолекулой полиэлектролита, а для агрегированных частиц ПК - общее число ионов ПАВ, включенных в частицу комплекса минимального состава. Увеличение содержания ПАВ в этой области составов реакционной смеси приводит исключительно к изменению соотношения между количеством свободных полиионов и частиц ПК состава φмин. При $Z = Z_{мин}$ все макромолекулы образуют комплекс состава $\varphi_{мин}$.

Во второй области составов при Z от $Z_{мин}$ до $Z_{пред}$ в растворе образуются растворимые ПК, соотношение компонентов в которых практически совпадает с составом реакционной смеси [182]. Область существования растворимых ПК ограничена предельным составом комплекса $\varphi_{пред}$, который определяется гидрофильно-гидрофобным балансом частиц комплексов.

Дальнейшая гидрофобизация частиц комплекса ($\varphi > \varphi_{пред}$) в третьей области составов приводит к тому, что оставшиеся свободными участки полимерных цепей, несущие контрионы, оказываются не в состоянии удержать частицы ПК в растворе, и комплекс теряет растворимость. При этом в разбавленной фазе находятся частицы ПК предельного состава $\varphi_{пред}$, а в осадок, как правило, выпадает комплекс стехиометричного состава, включающий эквимольные количества заряженных групп ПАВ и полиэлектролита. При дальнейшем увеличении содержания ПАВ в растворе происходит накопление осадка и в конечном итоге, при $Z = Z_{ос}$ оба компонента оказываются связанными в нерастворимый комплекс. В этом случае фазовое разделение при повышении содержания ПАВ в смеси сопровождается диспропорционированием, в результате которого в осадок выделяется комплекс состава, близкого к заряд-зарядовой стехиометрии. Причины диспропорционирования детально рассмотрены в работе [181], из которой следует, что если $Z_{пред}$ отвечает образованию комплекса предельного состава

$\varphi_{пред}$, то при введении в раствор некоторого количества ПАВ добавленные ионы ПАВ могли бы равномерно распределяться по всем частицам комплекса. Это с неизбежностью привело бы к потере растворимости всех частиц комплекса состава $\varphi_{пред}$ + $\Delta\varphi$, превышающего предельный состав растворимых на ничтожно малую величину $\Delta\varphi$. Следствием было бы включение всех подвижных контрионов в состав концентрированной фазы (осадка). Очевидно, что такой процесс сопряжен со значительным проигрышем в энтропии системы. Более выгодным является неравномерное распределение ионов ПАВ по частицам комплекса, в результате которого в осадок выделяется комплекс, значительно обогащенный ПАВ по сравнению с комплексом состава φпред, а в растворе остаются частицы комплекса состава $\varphi_{пред}$.

В работах [180, 183] проведено исследование влияния степени полимеризации, плотности заряда ПЭ, температуры и концентрации ПК на надмолекулярную организацию комплексов и фазовое поведение системы поли-N-этил-4-винилпиридиний (ПЭВП) – додецилсульфат натрия. Результаты, полученные методами светорассеяния и скоростной седиментации показали, что в случае ПЭ с меньшей степенью полимеризации (P_w=1000) размеры комплекса на порядок превышают размеры исходного ПЭ (гидродинамический радиус комплекса R_h ~ 100-120 нм). Это свидетельствует об агрегации полиионов и о формировании сильно ассоциированных частиц ПК. А для фракции ПЭВП с большей степенью полимеризации (P_w=2000) размеры частиц ПК близки к размером исходного ПЭ (R_h~12нм). Ассоциированные комплексы для низкомолекулярной фракции ПЭВП включают около 40 молекул полиэлектролита и 20000 ионов ПАВ, в то время как каждая частица комплекса на основе ПЭВП – 2000 формируется в пределах одной полиэлектролитной цепи. Сходные результаты были получены для комплексов полидиаллилдиметиламмония (ПДАДМА) с ДДС [179]. Авторы полагают, что ионы ДДС в частицах комплексов, содержащих относительно низкомолекулярную фракцию ПЭВП, формируют фрагменты ламелей, лиофилизованных свободными участками поликатионов, которые не связаны с анионами ПАВ, возможно в таких комплексах фрагменты ламеллярных структур формируют бислойные везикулы (рисунок 1.17). Надмолекулярная организация и фазовое поведение ПК, образующихся при взаимодействии ПЭВП (P_w=1000) с ДДС, зависят от температуры и концентрации комплексов [184]. Как упоминалось выше, в реакционной смеси ПЭВП-1000 с ДДС при комнатной температуре (t~25-30 ^{0}C)

присутствуют агрегированные нестехиометричные комплексы, частицы которых включают 40 полимерных цепей и $2 \cdot 10^4$ ионов ПАВ (R_h ~100-120 нм) в разбавленном водно-солевом растворе.

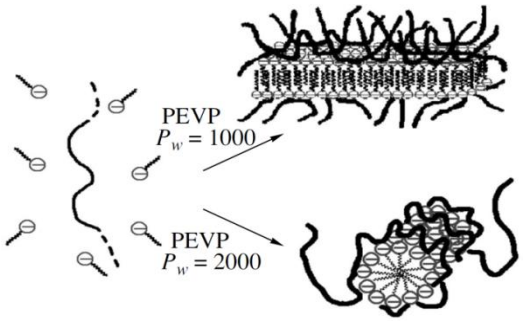


Рисунок 1.17 –Влияние молекулярной массы системы поли-N-этил-4-винилпиридиний на молекулярную организацию комплексов

Уменьшение температуры системы до 10 ^{0}C вызывает разрушение агрегатов комплексов ПЭВП-ДДС до “монополимеров” (неагрегационных комплексов, включающих порядка 600 ионов ПАВ в каждой частице R_h ~10 нм). Подобное влияние на дезагрегирование нестехиометричных комплексов ПЭВП-ДДС проявляется и под влиянием концентрации комплекса. Установлено, что уменьшение размеров и молекулярной массы комплексов при снижении температуры и (или) концентрации раствора являются результатом именно дезагрегации комплексных частиц без их диссоциации на составляющие ПЭ и ПАВ. Структурные перестройки комплексов при изменении температуры и (или) концентрации ПК представляют собой лишь обратимую агрегацию (или соответственно дезагрегацию) частиц ПК не измененного минимального состава $\varphi_{мин}$. Надо отметить, что в пределах от 10 ^{0}C до 30 ^{0}C температура реакционной смеси практически не влияет на величины φмин, ККА, и Rh. Также авторы проводили изучение влияния температуры на фазовое поведение реакционной системы ПЭВП (P_w=1000)-ДДС. При комнатной температуре их комплексы с составом $\varphi_{пред}$ еще сохраняют свою растворимость, однако при дальнейшем увеличении температуры наблюдается фазовое разделение. Показано, что это явление кардинально отличается от фазового разделения с ростом содержания ПАВ в комплексах, так как оно не сопровождается диспропорционрованием. Здесь, фазовое разделение при увеличении температуры обусловлено потерей растворимости комплексов предельного состава. Ухудшение растворимости с ростом температуры (нижняя критическая температура

смешения) является общим свойством водных растворов амфифильных полимеров [185, 186] и следствием отрицательной суммарной энтропии их смешения с водой.

В последние годы термочувствительные полимеры и композиции на их основе привлекают все большее внимание ученых во всем мире [187].

В работе [183] показано, что термочувствительность водных растворов комплексов ПЭ-ПАВ можно варьировать с помощью изменения плотности заряда полимерной цепи. Уменьшение степени кватернизации ПЭВП с 83 до 32 % вызывает смену нижней критической температурой растворения на верхнюю критическую температуру растворения. Особенностью ПК, образованных из ПЭВП низкой плотности зарядов является возникновение второй области существования растворимых комплексов в избытке ПАВ (при $Z > 1,4$). Причина возникновения этой области заключается в том, что связывание избыточного количества ПАВ за счет гидрофобных взаимодействий при $Z>1,4$ приводит к перезарядке частиц ПК и их растворению.

Полимер-коллоидные комплексы, составы которых близки к предельному ($\varphi_{пред}$), в водном растворе имеют широкое распределение по размерам. Они характеризуются высокой полидисперсностью и представляют собой смесь многоцепочных кластеров – «мультиполимерных» комплексов. Введение низкомолекулярных солей в концентрации около 0,1 М [167] приводит к формированию «монополимерных» комплексов (в этом случае в реакционной смеси увеличивается количество частиц комплексов).

Для системы полистиролсульфонат натрия и цетилтриметиламмоний бромид наличие соли обеспечивает многоцепочное комплексообразование (т.е. полидисперстность больше чем в воде), так как движущей силой взаимодействия является гидрофобное взаимодействие алкильных цепей ПАВ между собой и с карбоцепным скелетом макромолекул [188].

Таким образом, краткий анализ работ, посвященных закономерностям формирования комплексов ПЭ - ПАВ и изучению их свойств показал, что в водных растворах комплексы ПЭ-ПАВ образуются в результате электростатических взаимодействий ионов ПАВ и противоположно заряженных групп ПЭ. При этом агрегация ионов ПАВ с образованием внутримолекулярной мицеллярной фазы является необходимым условием для формирования комплексов. Определяющее влияние на состав и строение комплексов и их свойства оказывают природа ПЭ и его молекулярно-массовые характеристики.

1.5 Практическое применение комплексов полиэлектролит – ПАВ

Продукты взаимодействия ПЭ с ПАВ могут являться новыми материалами, применяющимися в различных областях промышленности для решения экологических проблем: извлечения ионов металлов из водных сред [189], разрушения минеральных дисперсий и эмульсий, закрепления окрасок, полученных на текстильных материалах с помощью водорастворимых красителей [190- 193], катализаторов [194].

Изучение комплексообразования между ПЭ и ПАВ представляет несомненный интерес для моделирования взаимодействий биополимеров с липидами и клетками в живых организмах. Исследования в этой области послужили теоретической предпосылкой для создания полимер-субъединичных вакцин [195]. Так было обнаружено, что линейные синтетические ПЭ самого различного строения, не являющиеся структурными аналогами биополимеров, а потому незнакомые иммунной системе, оказывают на нее существенное влияние при введении в организм. Они заметно интенсифицируют образование в костном мозге, последующую миграцию и расселение в организме стволовых клеток. Кроме того, синтетические ПЭ, не являясь антигенами, при введении с типичными анигенами в несколько раз усиливают выработку антител, комплементарных введенным антигенам, т.е. служат в качестве стимуляторов иммунного ответа. Был разработан нетоксичный иммуностимулятор ПОЛИОКСИДОНИЙ, разрешенный для введения человеку. Однако кардинальным шагом на пути к вакцинам нового поколения стало обнаружение биологического эффекта конъюгирования синтетических ПЭ с микробными анигенами. В результате была создана вакцина протии гриппа ГРИППОЛ.

Поликомплексы находят широкое применение в животноводстве [196, 197]. Известен новый ветеринарный препарат ДОКСАН для профилактики и лечения метаболических нарушений у животных, повышения устойчивости животных к стрессовым воздействиям и кормовая добавка ДОКСАН-М для повышения продуктивности животных и птицы. ДОКСАН представляет собой высокомолекулярное ПАВ, включающее в свой состав додецилсульфат натрия и синтетический катионный сополимер винилпирролидона, которые при взаимодействии в воде образуют

полиэлектролитный комплекс. Благодаря специфике своего строения этот поликомплекс при энтеральном введении в организм животных с кормом или питьем проявляет собственную биологическую активность: активирует процессы пищеварения и усвоения элементов корма, стимулирует секрецию эндогенных анаболиков и других биологически активных веществ с одновременным потенцированием их действия, что обеспечивает повышение темпов роста животных, а также профилактику и нормализацию отклонений белкового, липидного, жирового, минерального и витаминного обмена у животных. ДОКСАН-М представляет собой однородную смесь ДОКСАНА и сульфата магния. В водном растворе ионы магния стабилизируют структуру комплекса, и на 15-20% повышают ростостимулирующее действие ДОКСАНА. ДОКСАН-М используется в животноводстве в качестве премикса, вводимого в комбикорма. ДОКСАН и ДОКСАН-М не имеют аналогов среди известных биостимуляторов как по структуре, так и по механизму биологического действия. Это малотоксичные вещества, которые не обладают канцерогенными, эмбриотоксическими, мутагенными и тератогенными свойствами, не кумулируются в организме животных и нацело выводятся из организма через 72 часа. Существенным преимуществом этих препаратов перед другими биостимуляторами является их очень высокий химиотерапевтический индекс: терапевтические дозы отличатся от показателей острой токсичности более чем в 1000 раз.

Известен полимерный антисептик - КАТАПОЛ, представляющий собой комплекс диметилбензилалкиламмоний хлорида и сополимера винилпирролидона с кротоновой кислотой. В медицинской практике КАТАПОЛ применяют местно при лечении гнойных ран и ожогов. Кроме того, КАТАПОЛ разрешен к использованию в ветеринарной хирургии; для обеззараживания морской и пресной воды с последующим ее использованием на предприятиях пищевой промышленности, в том числе для покрытия свежемороженной рыбы и рыбопродуктов с целью увеличения их сохранности, а также для дезинфекции оборудования на предприятих молочной и пивоваренной промышленности. КАТАПОЛ успешно прошел апробацию в качестве дезинфектанта в космической медицине, а также при реставрации и защите памятников материальной культуры.

Водорастворимые комплексы ПЭ-ПАВ имеют широкий спектр технического применения. Они могут быть эффективными пенообразователями, стабилизаторами и

флокулянтами [198- 202], способными одновременно разрушать минеральные дисперсии и эмульсии органических веществ [203]. Благодаря наличию внутримолекулярной мицеллярной фазы, они эффективно солюбилизируют малорастворимые в водных средах органические вещества с образованием микроэмульсий типа «масло-вода». Водорастворимые комплексы ПЭ-ПАВ, получающиеся при взаимодействии полиметакрилата натрия и додецилтриметиламмоний бромида, способны поглощать бензол даже из газовой фазы с образованием микроэмульсий [204]. Водорастворимые комплексы ПЭ-ПАВ также находят применение в производстве красок, покрытий, косметических средств, во вторичной нефтедобыче и в других отраслях [205].

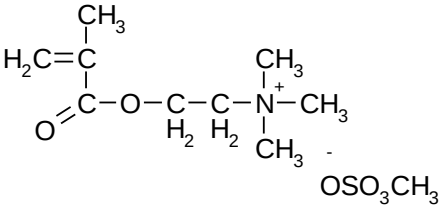
****

Проведенный анализ литературный данных показывает, что матричная полимеризация ионогенных мономеров с использованием в качестве матрицы мицелл ПАВ является перспективным направлением в современной химии полимеров. Непосредственным продуктом такой полимеризации являются комплексы ПЭ-ПАВ, имеющие свойства отличные от свойств комплексов, полученных смешением готовых компонентов.

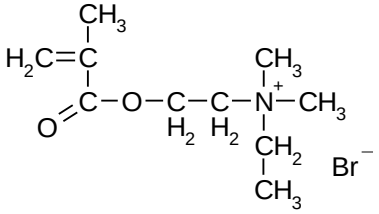
В зависимости от химической природы ПАВ, его концентрации в растворе, температуры, присутствия растворенных веществ различной природы мицеллы могут претерпевать структурные изменения: сферические мицеллы могут трансформироваться в эллипсоидальные и, далее, в длинные цилиндрические мицеллы. В этом случае принято говорить о росте мицелл. Если сферические мицеллы являются достаточно монодисперсными, т.е. их числа агрегации различаются незначительно, то большие мицеллы (цилиндрические или червеобразные) являются полидисперсными. С одной стороны, полидисперсность дочернего полимера в МП определяется полидисперсностью матрицы, поэтому в качестве матрицы предпочтительнее использовать ПАВ, которые не склонны к росту мицелл. С другой стороны, ММ образующегося полимера может зависеть от размеров матрицы, и с этой точки зрения предпочтительным может оказаться использование длинных цилиндрических или червеобразных мицелл. Поэтому, основываясь на имеющихся в литературе сведениях, для исследований были выбраны натриевые соли алкилсульфатов: октилсульфат натрия (**ОС**), который не образует циллиндрических мицелл, децилсульфат натрия (**ДС**) и

додецилсульфат натрия (**ДДС**), склонный к агрегации и формированию циллиндрических мицелл с ростом концентрации. Кроме этого, выбор этих ПАВ также обусловлен тем, что натриевые соли алкилсульфатов обладают хорошей растворимостью и устойчивы в широком интервале pH.

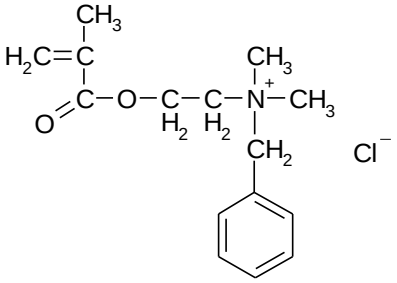
Исходя из основного принципа МП – комплементарности мономера и матрицы – используемые мономеры должны быть катионными. К таким мономерам относятся третичные и четвертичные аммониевые соли, например, соли диалкиламиноэтил(мет)акрилатов. Поскольку степень связывания ионов аммония с поверхностью мицелл алкилсульфатов натрия существенно выше [206], то в качестве мономеров целесообразным представляется использовать четвертичные соли диметиламиноэтилметакрилата, среди которых были выбраны: триметилоксиэтилметакрилоиламмоний метилсульфат (**М-МС**), N,N-диметил-N-этил-оксиэтилметакрилоиламмоний хлорид (**М-ЭБ**) и N-бензил-N,N-диметил-оксиэтилметакрилоиламмоний хлорид (**М-БХ**), структурные формулы которых представлены ниже:



М-МС



М-ЭБ



М-БХ

2 МАТРИЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИОННЫХ МОНОМЕРОВ НА МИЦЕЛЛАХ ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫХ ПАВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ *(обсуждение результатов)*

Основная идея работы заключается в использование мицелл ПАВ в качестве матриц для радикальной матричной полимеризации ионогенных мономеров. Теоретическое обоснование предложенной идеи базируется на современных представлениях о строении мицелл ПАВ. Известно, что мицеллы ПАВ способны удерживать на своей поверхности противоионы в количестве 50-80 % от ионов ПАВ и их количество мало зависит от условий. При этом, если простые неорганические противоионы из-за своей мобильности очень слабо ассоциируют с мицеллой, степень связывания органических противоионов с мицеллой существенно выше [3]. Поскольку катионные мономеры представляют собой органические соли, в которых катион мономера содержит кратную связь, то можно ожидать достаточно высокой степени связывания катионов мономера с поверхностью мицелл. Высокая степень связывания дополнительно будет обеспечиваться аммониевой группой мономеров, которая, как известно, связывается с мицеллами алкилсульфатов наиболее сильно [206]. В этих условиях возможно формирование специфического комплекса, в котором мицелла ПАВ будет выступать в качестве матрицы, на поверхности которой будет сформирован слой мономера, что обеспечит высокую локальную концентрацию ионов мономера и их ориентацию в пространстве, способствуя тем самым, проявлению структурного и кинетического матричных эффектов.

Следовательно, для реализации предложенной идеи необходимо заменить собственные противоионы алкилсульфатов натрия (катионы натрия) катионами мономеров. Несмотря на кажущуюся простоту предлагаемого подхода, возможность его практической реализации неоднозначна. Особенности поведения обоих компонентов в воде, обусловленные как их дифильностью, так и их концентрационными режимами, специфика радикального процесса полимеризации, особенности полимеризации ионогенных мономеров формулируют целый ряд вопросов.

Во-первых, ионогенные мономеры, также как и ПАВ являются поверхностно-активными. Из этого следует, что ожидаемый характер их взаимодействия (замещение катионами мономера собственных противоионов мицелл) не единственно возможный. В случае ярко выраженной амфифильности мономера, когда он сам способен ассоциировать, в растворе возможно формирование, так называемых, смешанных мицелл. В случае очень сильного взаимодействия двух компонентов в смесях двух противоположно заряженных ПАВ может даже наблюдаться осаждение кристаллической соли двух дифильных ионов – кат-ан-ионного ПАВ. Однако если одно из ПАВ имеет небольшие алкильные фрагменты, то осаждение может и не наблюдаться. Такие системы обнаруживают множество фазовых переходов с образованием большого числа жидкокристаллических фаз. Например, одной из особенностей таких систем является существование области термодинамически устойчивых дисперсий везикул [3].

Во-вторых, сферические мицеллы ПАВ образования небольшие. Их радиус и числа агрегации составляют, как правило, 2 − 3 нм и 10^1 – 10^2 соответственно. В связи с этим закономерно возникает вопрос, а будут ли мицеллы ПАВ эффективны в качестве матрицы? Позволит ли такой подход получать высокомолекулярные полиэлектролиты? Здесь также необходимо отметить, что органические противоионы, как правило, индуцируют сильный рост мицелл ПАВ. Как было отмечено в литературном обзоре, сферические мицеллы ПАВ можно считать практически монодисперсными, мицеллы иной формы (например, эллипсоидальные, цилиндрические) имеют достаточно широкое распределение по числам агрегации [3]. Рост мицелл ПАВ при их взаимодействии с мономером, с одной стороны может повысить молекулярную массу получаемых полимеров, а с другой − привести к увеличению их полидисперсности.

В-третьих, молекулярные процессы в мицеллярных растворах характеризуются временами релаксации, из которых для реализации матричного механизма полимеризации наиболее важно время, за которое мицеллы образуются и распадаются (τ_2). Очевидно, что матричный механизм полимеризации будет возможен только в том случае, если время существования мицелл ПАВ будет достаточным для обеспечения роста полимерной цепи на мицелле.

Наконец, все изложенное выше относится к случаю эквимольного соотношения компонентов. Ситуация существенно усложняется, если полимеризацию проводить в условиях мольного избытка мономера. Между тем, полимеризация в условиях мольного

избытка мономера неизбежна, так как в реальных условиях полимеризацию проводят, как правило, при концентрациях мономера примерно 0,5÷2 М, а максимально возможная концентрация ПАВ ограничена областью существования изотропной мицеллярной фазы (0,7 М для ДДС [3]). Кроме того, хорошо известно, что увеличение ионной силы раствора до 1-1,5 М подавляет электростатическое связывание ПАВ с полиэлектролитами, препятствуя образованию комплексов ПЭ − ПАВ вплоть до их полного разрушения. Поэтому, можно предположить, что увеличение концентрации мономера сверх некоторой предельной величины может привести к подавлению связывания с мицеллами ПАВ, как исходного мономера, так и образующегося в ходе полимеризации ПЭ вследствие превышения некоторого предельного значения ионной силы реакционной среды. В этом случае, полимеризация мономеров даже в мицеллярном растворе ПАВ будет протекать по механизму РП. Кроме этого, под действием высоких концентраций низкомолекулярных электролитов ПАВ способно терять растворимость (высаливаться), что приведет к невозможности осуществления полимеризации в мицеллярных растворах ПАВ.

Таким образом, изучение взаимодействия мономер – ПАВ и определение условий, оптимальных для осуществления полимеризации по матричному механизму, является первоначальным и необходимым.

2.1 Взаимодействие катионных мономеров с алкилсульфатами натрия в разбавленных водных растворах

Предваряя описание результатов исследований и их обсуждение в этой главе необходимо объяснить критерий, использованный для разграничения растворов ПАВ на разбавленные и концентрированные.

Известно, что при достижении в растворе концентрации ПАВ равной ККМ в растворе формируются ассоциаты ПАВ, называемые мицеллами, которые, как правило, имеют сферическую форму. Однако, сферические мицеллы – это только один пример самоорганизации молекул ПАВ. В зависимости от химической природы ПАВ (в первую

очередь, в зависимости от длины алкильного фрагмента и природы противоиона) в растворе возможно формирование мицелл иной формы. Более того, мицеллы ПАВ, в зависимости от концентрации, температуры, присутствия растворенных веществ иной природы могут претерпевать структурные изменения. В этом случае принято говорить о росте мицелл. Рост мицелл обычно происходит в одном измерении с образованием агрегатов с круговым поперечным сечением. При этом гидрофобное ядро имеет радиус, совпадающий с радиусом сферических мицелл, который равен длине вытянутой алкильной цепи молекулы ПАВ, а линейная длина таких агрегатов может варьироваться в широких пределах. Сферические мицеллы трансформируются в эллипсоидальные и, далее, в длинные цилиндрические мицеллы. Концентрацию, при которой мицеллы формируются, принято называть первой ККМ ($ККМ_1$), а концентрацию, при которой начинаются изменения размеров и формы мицелл, – второй ККМ ($ККМ_2$). Иногда выделяют и третью ККМ ($ККМ_3$), соответствующую формированию разветвленных структур. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ в растворе приводит к формированию структурированных мицеллярных ассоциатов, называемых биконтинуальными, поскольку система становится непрерывной не только относительно растворителя, но и относительно ПАВ. Понятно, что понятие индивидуальных мицелл, в этом случае, теряет смысл.

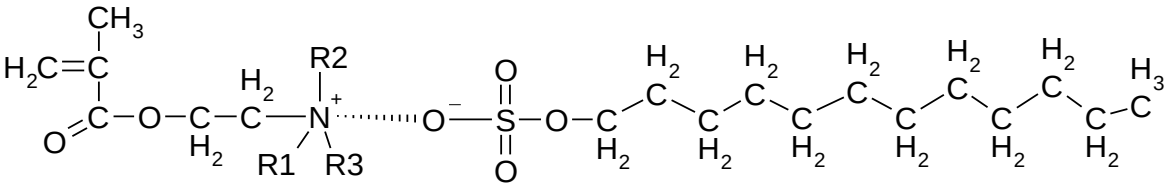
Таким образом, в настоящей работе растворы ПАВ, концентрация которых выше $ККМ_1$, но меньше $ККМ_2$ *условно* названы разбавленными, а растворы ПАВ с концентрацией превышающей $ККМ_2$ – концентрированными.

В основе взаимодействия ионогенных мономеров с мицеллами ПАВ лежат электростатические силы. Эти же силы и гидрофобные взаимодействия алкильных фрагментов ПАВ лежат в основе процесса мицеллообразования. Количественная характеристика электростатических и гидрофобных взаимодействий является задачей теоретической химии. В рамках настоящей работы было необходимо *качественно* подтвердить факт электростатического взаимодействия двух компонентов. Очевидно, что для этого необходимо нивелировать вклад мицеллообразования, т.е. исследования должны быть проведены на предельно разбавленных растворах, в которых концентрация ПАВ много меньше $ККМ_1$. Отметим, что это существенно ограничивает перечень доступных физико-химических методов исследования.

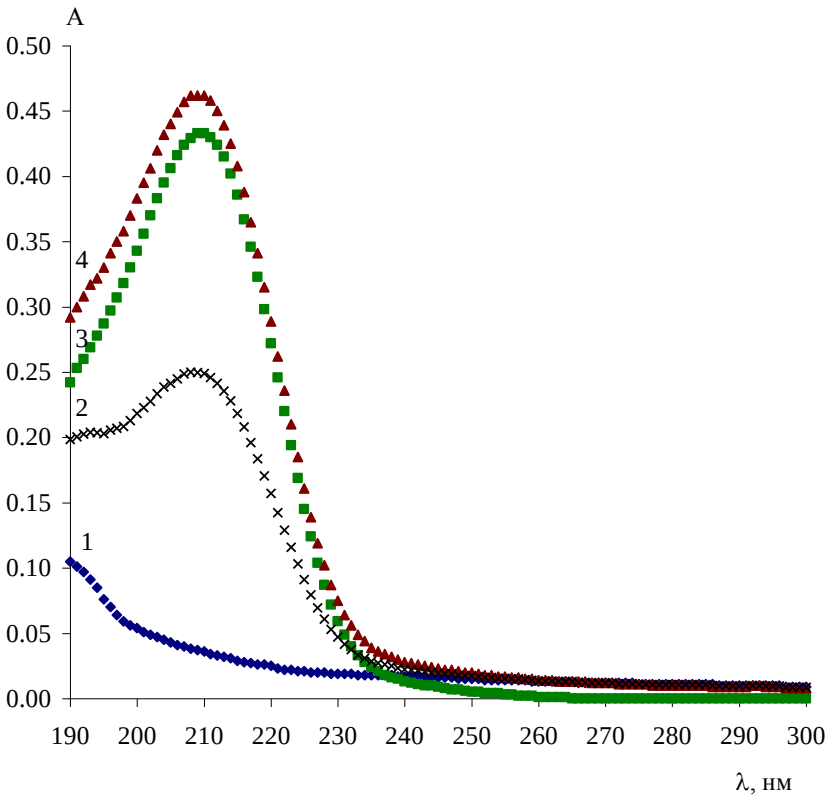
Изучение электронных спектров растворов является одним из способов получения необходимой информации. Спектры поглощения, характерные для растворов электролитов в видимой и УФ-областях, имеют отдельные составляющие. Их основные характеристики – величины максимумов и соответствующие им длины волн. В случае, когда ионы противоположных знаков образуют пары, неустойчивые во времени и не удовлетворяющие каким-либо стехиометрическим соотношениям, спектры поглощения состоят из полос, принадлежащим отдельным компонентам. При этом возможно некоторое смещение максимумов (батохромный сдвиг), которое вызвано возрастающим электростатическим взаимодействием ионов при изменении их концентрации и степени гидратации. В случае, когда ионы образуют устойчивые стехиометричные комплексы или молекулы, их электронные оболочки претерпевают существенную деформацию. Появление новой электронной системы, принадлежащей не отдельным ионам, а их соединениям, вызывает существенное изменение спектров и, возможно, возникновение дополнительных полос.

Исследования зависимости оптической плотности растворов мономеров, ДДС и их эквимольных смесей от длины волны (рисунки 2.1а – 2.1в) показали, что спектры мономеров (кривые 3 на рисунках 2.1а – 2.1в) характеризуются максимумом поглощения в области длин волн 200 – 210 нм что, как известно [207], является характерным для соединений с двойной связью. Для ДДС в исследованном диапазоне длин волн максимум поглощения не наблюдается. Экспериментальные спектры смесей мономеров и ДДС (кривые 4 на рисунках 2.1а – 2.1в) отличаются от модельных спектров (кривые 2 на рисунках 2.1а – 2.1в), рассчитанных по правилу аддитивности.

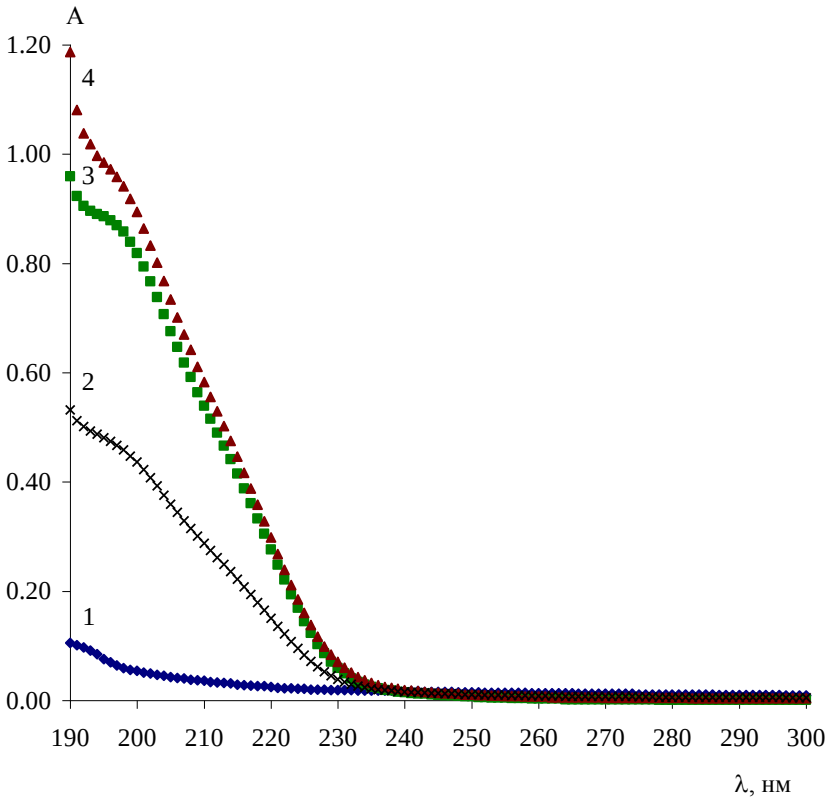
Отличие экспериментальных спектров смесей от расчетных, на наш взгляд, однозначно подтверждает электростатическое взаимодействие компонентов, которому в общем виде отвечает формирование ассоциата, структуру которого можно изобразить следующим образом:



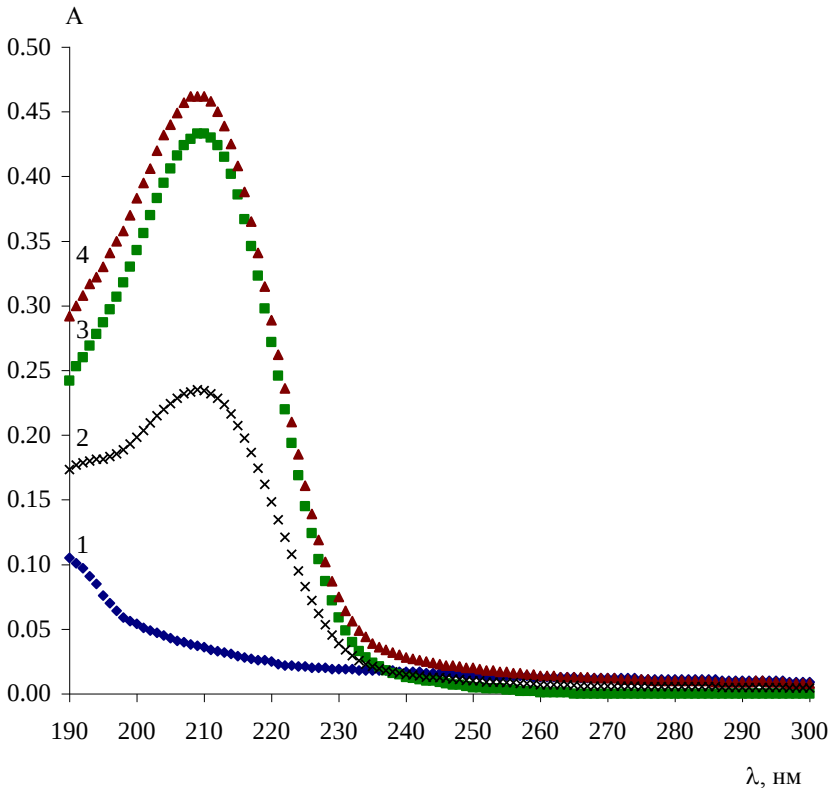
Вместе с тем, отсутствие существенных изменений в УФ – спектрах (появления новых полос поглощения) дает основание полагать, что компоненты не формируют кат-ан-ионное ПАВ.


A
0.50
0.45
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
4
3
2
1
190
200
210
220
230
240
250
260
270
280
290
300
λ, нм

а)


A
1.20
1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
4
3
2
1
190
200
210
220
230
240
250
260
270
280
290
300
λ, нм

б)

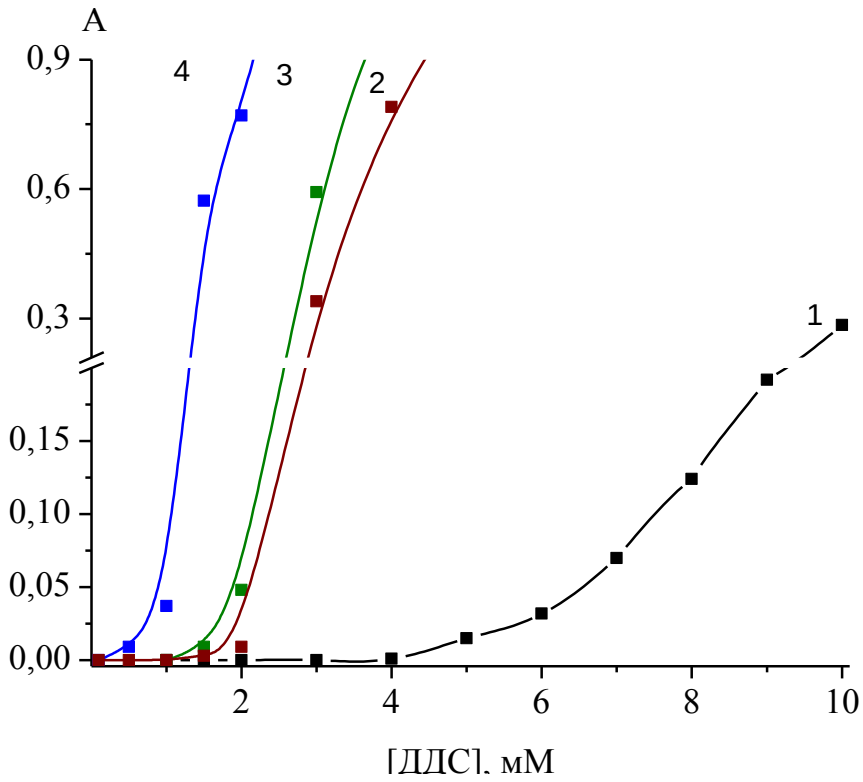


в)

1 – ПАВ, ***2*** – аддитивный спектр эквимольной смеси мономер – ПАВ, ***3*** – мономер, ***4*** – экспериментальный спектр эквимольной смеси мономер – ПАВ.
а) М-МС, ***б)*** М-ЭБ, ***в)*** М-БХ

Рисунок 2.1 - УФ - спектры мономеров, ПАВ и их эквимольных смесей

Следовательно, можно полагать, что при введении мономера в мицеллярные растворы ПАВ, он будет действовать как обычный низкомолекулярный электролит. Из литературы известно, что введение низкомолекулярных электролитов, в растворы ПАВ приводит к понижению ККМ ПАВ. Одним из способов определения ККМ является солюбилизация нерастворимых в воде красителей. Метод основан на том, что нерастворимый в воде, но растворимый в масляной фазе краситель солюбилизируется мицеллами ПАВ, о чем свидетельствует появление окрашивания раствора. Поэтому, измеряя оптическую плотность при различных концентрациях ПАВ, по появлению поглощения можно определить концентрацию ПАВ, соответствующую началу формирования мицелл, т.е. $ККМ_1$. На рисунке 2.2 представлены концентрационные зависимости оптической плотности чистых растворов ДДС и растворов ДДС, содержащих эквимольное количество исследуемых мономеров и краситель Oil Yellow OB.



1 – ДДС без мономера, ***2*** – ДДС в присутствии М-МС, ***3*** – ДДС в присутствии М-ЭБ, ***4*** – ДДС в присутствии М-БХ.

Рисунок 2.2 – Концентрационные зависимости оптической плотности растворов ДДС в воде и растворов ДДС, содержащих эквимольное количество ионогенного мономера, в присутствии маслорастворимого красителя

Из данных представленных на рисунке 2.2 видно, что в растворе ДДС в отсутствии мономеров, формирование мицеллярной фазы наблюдается при концентрациях ДДС ~ 7 ммоль/л. Введение мономеров приводит к уменьшению ККМ ДДС. Так, в присутствии мономеров М-МС и М-ЭБ формирование мицеллярной фазы наблюдается уже при концентрациях ДДС 1,5 – 2 ммоль/л. Введение М-БХ приводит к формированию мицелл ДДС уже при концентрациях ПАВ порядка 0,5 ммоль/л. Анализируя полученные данные необходимо отметить, что экспериментально полученное значение ККМ ДДС в воде немного меньше справочного (8,3 ммоль/л). Возможная причина этого может быть связана как с предмицеллярной ассоциацией ПАВ, так и с собственным влиянием красителя на ККМ ПАВ. Тем не менее, уменьшение ККМ ДДС в присутствии исследуемых мономеров, как минимум, в 2 – 3 раза является бесспорным. Аналогичное уменьшение ККМ наблюдается и для двух других изученных в работе ПАВ (таблица 2.1).

Анализ данных, полученных методами УФ-спектроскопии и солюбилизации маслорастворимого красителя, показывает, что в результате электростатического

взаимодействия мономеров с мицеллами алкилсульфов натрия $ККМ_1$ исследуемых ПАВ уменьшается.

Таблица 2.1 – Значения ККМ ОС и ДС в водном растворе и в присутствии эквимольного количества М-МС

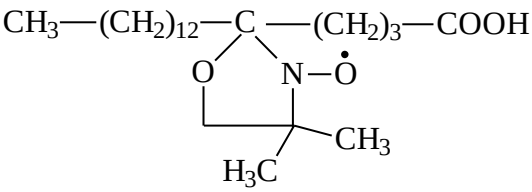
ПАВ	ККМ, моль/л	
	в воде	в присутствии мономера
$C_{10}H_{21}SO_4Na$ (ДС)	0,030	0,009
$C_8H_{17}SO_4Na$ (ОС)	0,130	0,045

Инертный 1:1 электролит в таких концентрациях не оказывает заметного влияния на $ККМ_1$. Так, например, для уменьшения $ККМ_1$ ДДС примерно в два раза требуется 30 мМ хлорида натрия [3].

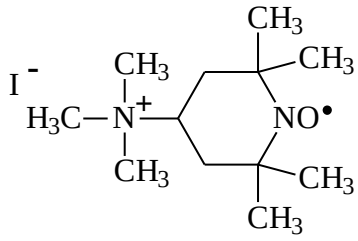
Таким образом, полученные данные позволяют предположить, что уменьшение $ККМ_1$ алкилсульфатов натрия в присутствии исследуемых мономеров обусловлено эффективным и специфическим взаимодействием двух компонентов, а именно: заменой противоионов ПАВ на катионы мономера.

Для получения более детальной информации о формировании, структуре и локальной молекулярной подвижности ассоциатов, образующихся в результате взаимодействия мономеров (на примере М-МС) и исследуемых ПАВ (ОС и ДДС) был использован метод ЭПР – спектроскопии спиновых зондов[1]. Метод спинового зонда широко используется при исследовании мицеллярных систем [208], т.к. параметры ЭПР спектров спиновых зондов чувствительны к образованию мицелл и их строению: времена корреляции вращения, τ, определяются локальной молекулярной подвижностью молекул, окружающих зонд, а константы изотропного сверхтонкого взаимодействия (константы СТВ) зависят от полярности микроокружения парамагнитного фрагмента зонда. Локализация парамагнитных фрагментов зондов зависит от химического строения молекулы зонда, поэтому использование различных зондов позволяет проследить изменения локальной структуры мицеллы на различном удалении от ее центра или поверхности [209]. Для исследований в работе были использованы зонды, структурные формулы которых представлены ниже:

[1] Автор выражает глубокую признательность д.х.н. Вассерману А.М. и д.ф.-м.н. Мотякину М.В. (Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН) за проведение исследований методом ЭПР-спектроскопии спиновых зондов и участие в обсуждении полученных результатов.



5-доксилстеариновая кислота
(5ДСК)



4-триметиламмоний-2,2,6,6-
тетраметилпиперидин-1-оксил йодид
(КАТ1)

Принято считать, что зонд 5ДСК встраивается в мицеллу ПАВ таким образом, что карбоксильная группа находится вблизи заряженных групп ДДС (рисунок 2.3), а нитроксильная группа локализована глубже примерно на 5-7 Å [210]. Положительно заряженный гидрофильный зонд КАТ1 в результате кулоновского взаимодействия с отрицательно заряженной мицеллой ПАВ локализуется во внешнем слое мицеллы, в слое конденсированных противоионов (рисунок 2.3).

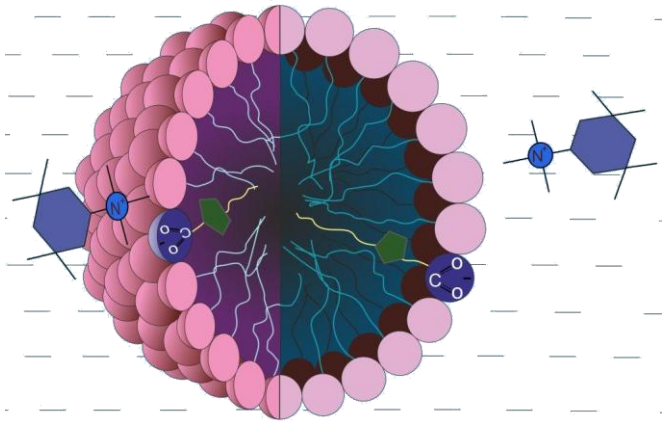
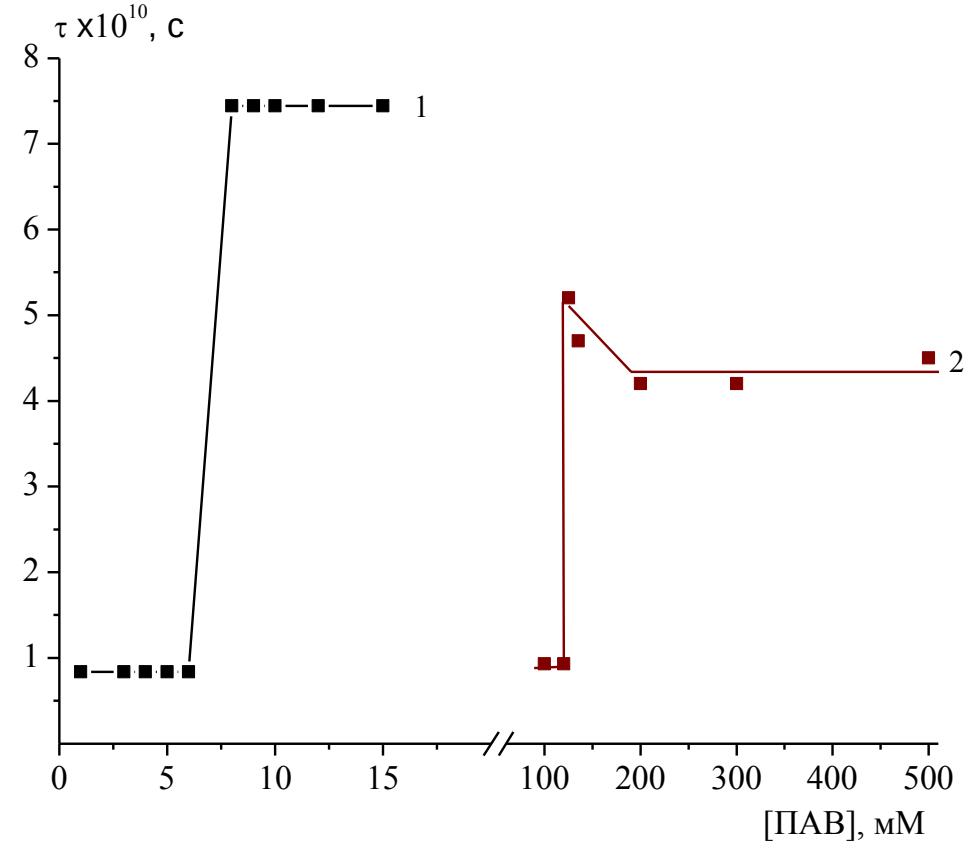
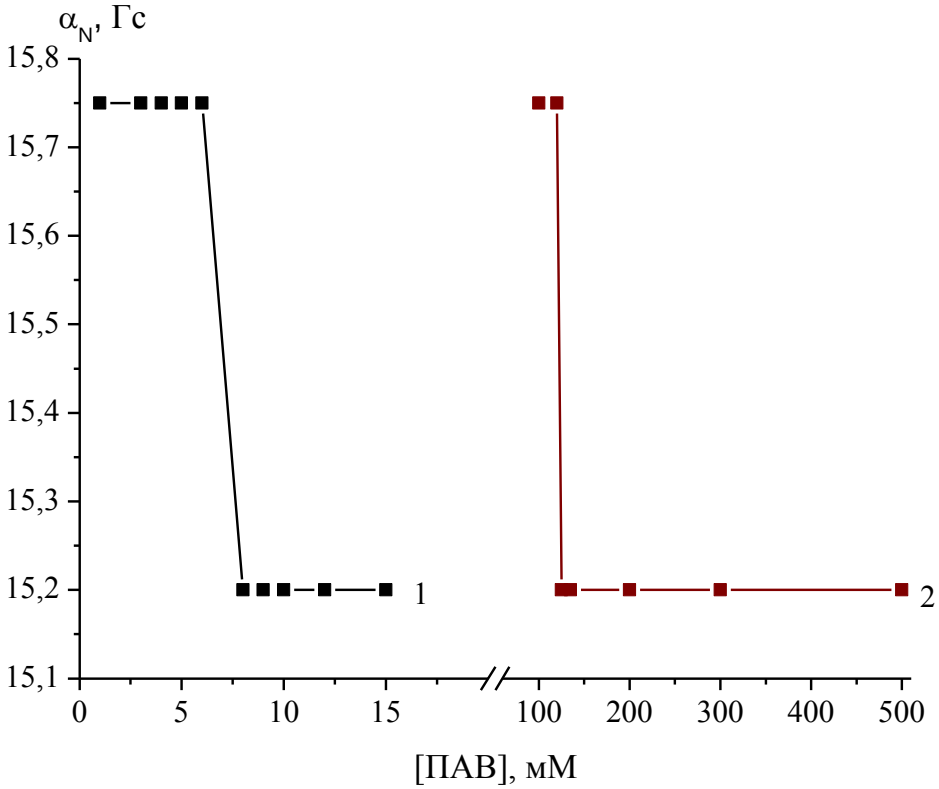


Рисунок 2.3 – Схематическое изображение мест локализации зондов 5ДСК и КАТ1 в мицелле ПАВ

На рисунках 2.4а и 2.4б представлены концентрационные зависимости времени корреляции вращения и константы изотропного СТВ зонда 5ДСК для двух изученных ПАВ – ДДС и ОС. Из данных представленных на рисунках видно, что при достижении ККМ наблюдается резкое увеличение значений времени корреляции вращения и, соответственно, уменьшение констант изотропного СТВ зонда, a_N. Это связано с тем, что при формировании мицеллярной фазы зонд 5ДСК солюбилизируется в образовавшихся мицеллах. Локальная подвижность и полярность окружения зонда в мицелле меньше, чем в водном растворе. В исследованном концентрационном интервале



а)



б)

1 – ДДС, ***2*** - ОС

Рисунок 2.4 – Зависимости времени корреляции вращения (а) и константы изотропного СТВ (б) зонда 5ДСК от концентрации ПАВ

(вплоть до 15 мМ ДДС и 500 мМ ОС) времена корреляции вращения и константы изотропного СТВ зонда 5 ДСК в мицеллах не зависят от концентрации ПАВ.

Величины ККМ, определенные этим способом (8 и 125 мМ для ДДС и ОС соответственно), полностью соответствуют литературным данным. Следует отметить, что время корреляции вращения зонда в мицеллах ОС ($4{,}2 \cdot 10^{-10}$ с) заметно меньше, чем в мицеллах ДДС ($7{,}5 \cdot 10^{-10}$ с). Это означает, что в мицеллах ОС зонд и, соответственно, ионы ПАВ обладают большей молекулярной подвижностью по сравнению с мицеллами ДДС. Полученный результат полностью согласуется с выводами работы [211], где показано, что подвижность зонда 5-ДСК в мицеллах алкилсульфатов натрия уменьшается с ростом длины углеводородного фрагмента. Здесь можно также отметить, что константы изотропного СТВ в мицеллах ДДС и ОС составляют 15,2 Гс, что свидетельствует о том, что полярность мицелл ПАВ в месте локализации зонда меньше чем в воде (15,9 Гс), но выше чем в гексане (14,0 Гс).

Изменение параметров зонда КАТ1 можно проследить на примере формирования мицелл ДДС (рисунок 2.5). Для положительно заряженного гидрофильного зонда КАТ1 изменения, наблюдаемые при образовании мицелл, связаны с тем, что в результате кулоновского взаимодействия с отрицательно заряженной мицеллой ДДС он локализуется во внешнем слое мицеллы, в слое конденсированных противоинов. При этом изотропная константа СТВ зонда, a_N, в приповерхностном слое противоинов равна 16,1 Гс, что немного больше, чем в метаноле (a_N = 15,8 Гс) и свидетельствует о том, что полярность в слое противоинов несколько выше, чем в метаноле, но ниже, чем в воде (a_N = 16,7 Гс).

Введение мономера в водные растворы ДДС не вызывает качественного изменения приведенной выше картины: при достижении ККМ время корреляции вращения зонда резко возрастает, а изотропные константы СТВ уменьшаются. В то же время, введение мономера вызывает заметное уменьшение ККМ ПАВ. Как видно из рисунка 2.6, резкое уменьшение ККМ наблюдается вплоть до эквимольного соотношения мономер/ПАВ, а увеличение концентрации мономера выше двукратного избытка незначительно влияет на значение ККМ. Известно, что природа противоионов алкилсульфатов оказывает влияние на величину ККМ [3]. Например, замена иона натрия на ион тетраметиламмония ($N(CH_3)_4^+$) или тетраэтиламмония ($N(C_2H_5)_4^+$) приводит к понижению ККМ ДДС до 6 мМ и 5 мМ соответственно [3].

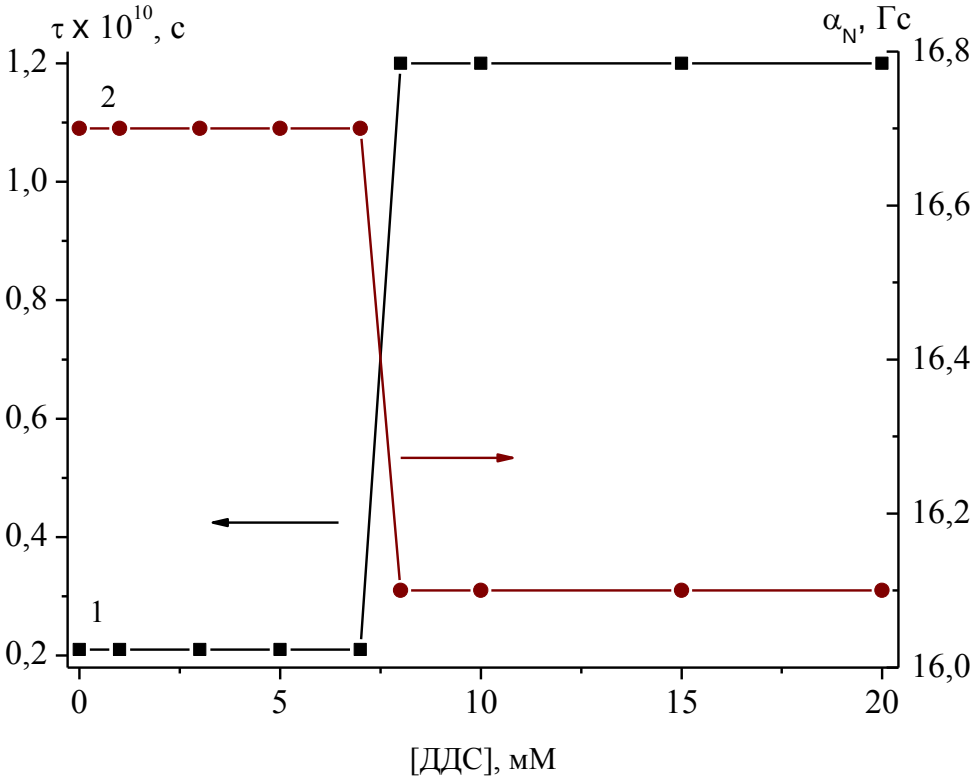
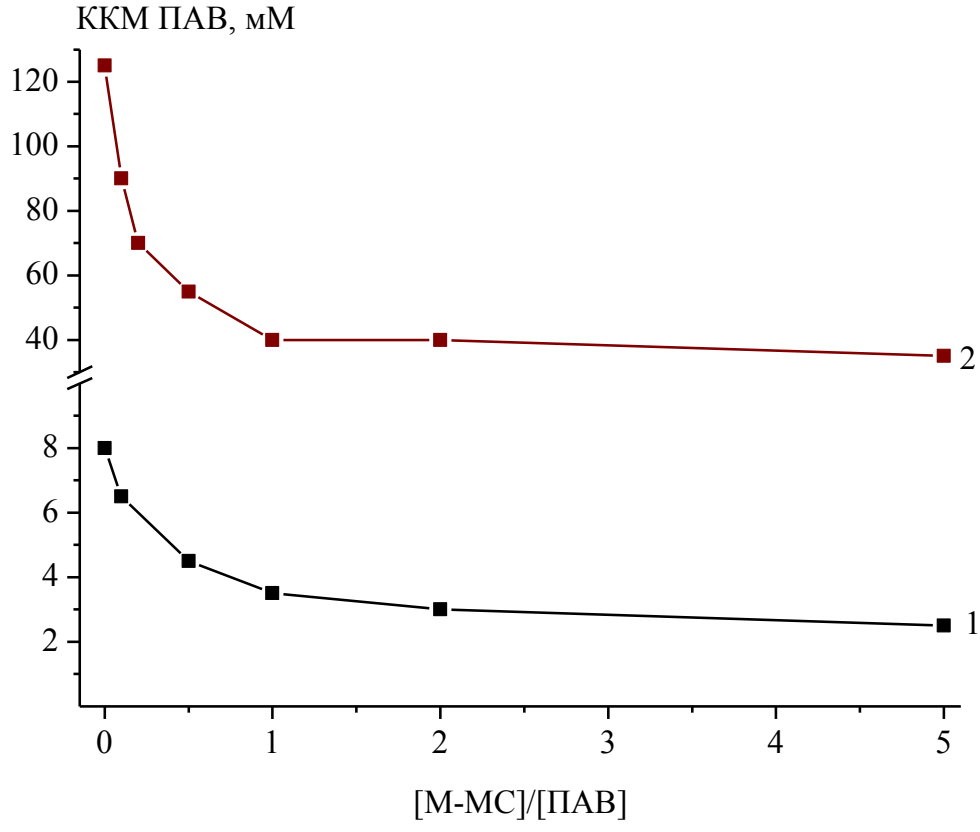


Рисунок 2.5 – Зависимости времени корреляции вращения (1) и константы изотропного СТВ (2) зонда КАТ1 от концентрации ДДС



1 – ДДС, ***2*** – ОС

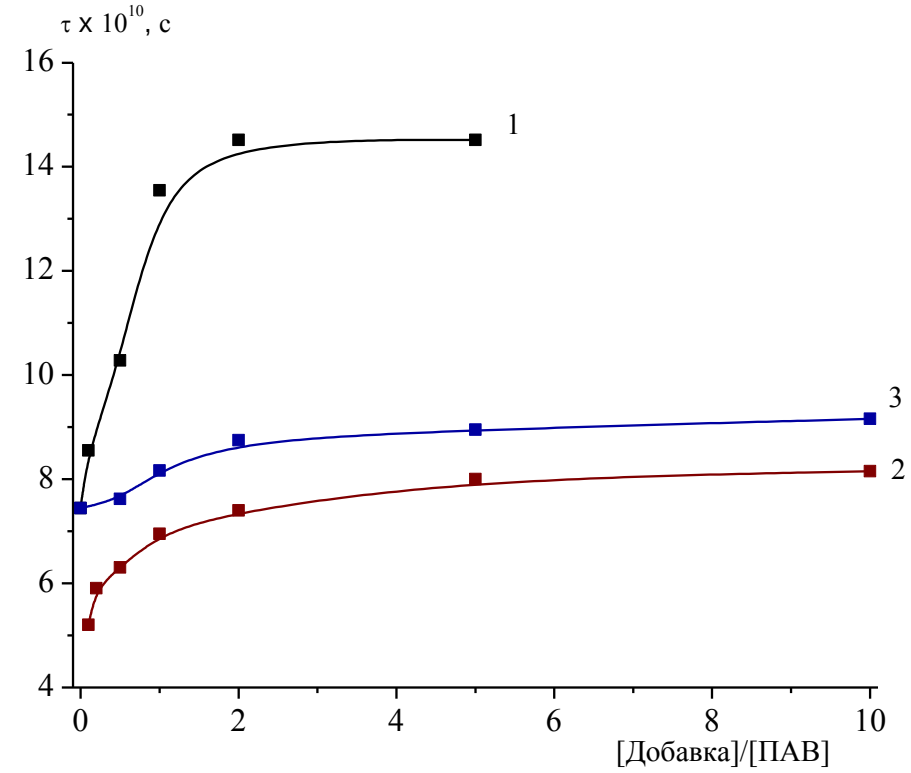
Рисунок 2.6 – Зависимость ККМ ПАВ от мольного соотношения [М-МС]/[ПАВ] в растворе

Введение эквимольного количества мономера приводит к снижению ККМ до 3,5 мМ и 40 мМ для ДДС и ОС соответственно. Полученные результаты хорошо согласуются с данными по солюбилизации красителя и подтверждают сделанное предположение о специфическом и эффективном взаимодействии мономера с противоположно заряженными ионами ДДС.

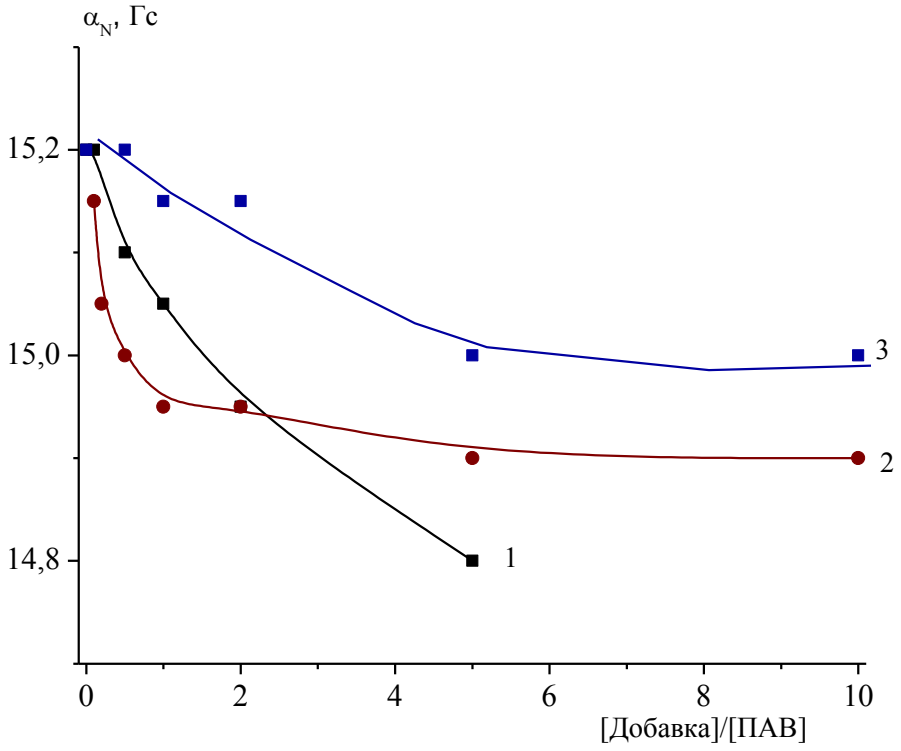
Для изучения влияния концентрации мономера (мольного соотношения мономер – ПАВ) методом ЭПР - спектроскопии спинового зонда были изучены мицеллярные растворы ДДС и ОС. Концентрации растворов ПАВ были выбраны таким образом, что они превышали ККМ ПАВ в присутствии мономера М-МС в 3–5 раз.

Для гидрофобного зонда 5ДСК, нитроксильный фрагмент которого локализуется внутри мицеллы, увеличение концентрации мономера приводит к заметному возрастанию значений времени корреляции вращения (кривые 1 и 2, рисунок 2.7а) и уменьшению изотропных констант СТВ (кривые 1 и 2, рисунок 2.7б) как в мицеллах ДДС, так и в мицеллах ОС. Этот результат свидетельствует об изменении внутренней структуры мицелл при их взаимодействии с мономером. Можно полагать, что эффективное связывание мономера с противоположно заряженной мицеллой приводит к уменьшению отталкивания между заряженными группами ионов ПАВ, и, как следствие, вызывает увеличение плотности упаковки ионов ПАВ вблизи заряженных групп. Этот процесс сопровождается, с одной стороны, вытеснением воды из приповерхностного слоя мицеллы, что снижает локальную диэлектрическую проницаемость и вызывает уменьшение a_N. С другой стороны, увеличение плотности упаковки ионов ПАВ приводит к уменьшению локальной подвижности парамагнитного фрагмента зонда 5ДСК, локализованного в этой части мицеллы и, как следствие, к увеличению времени корреляции его вращения.

Обращает на себя внимание тот факт, что изменение времени корреляции вращения зонда (кривые 1 и 2, рисунок 2.7а) в мицеллах ДДС и ОС наблюдается вплоть до двукратного избытка мономера в системе (до соотношения [М-МС]/[ПАВ] = 2:1). В тоже время, если в мицеллах ДДС (кривые 1, рисунок 2.7б) изменения изотропной константы СТВ продолжаются вплоть до пятикратного избытка мономера (до соотношения [М-МС]/[ДДС] = 5:1), то в мицеллах ОС (кривые 2, рисунок 2.7б) заметное изменение значений изотропной константы СТВ наблюдается только до двукратного избытка мономера (до соотношения [М-МС]/[ОС] = 2:1).



а)



б)

Добавка: ***1, 2*** – М-МС, ***3*** – ТМАХ; ПАВ: ***1***, ***3*** – ДДС, ***2*** – ОС

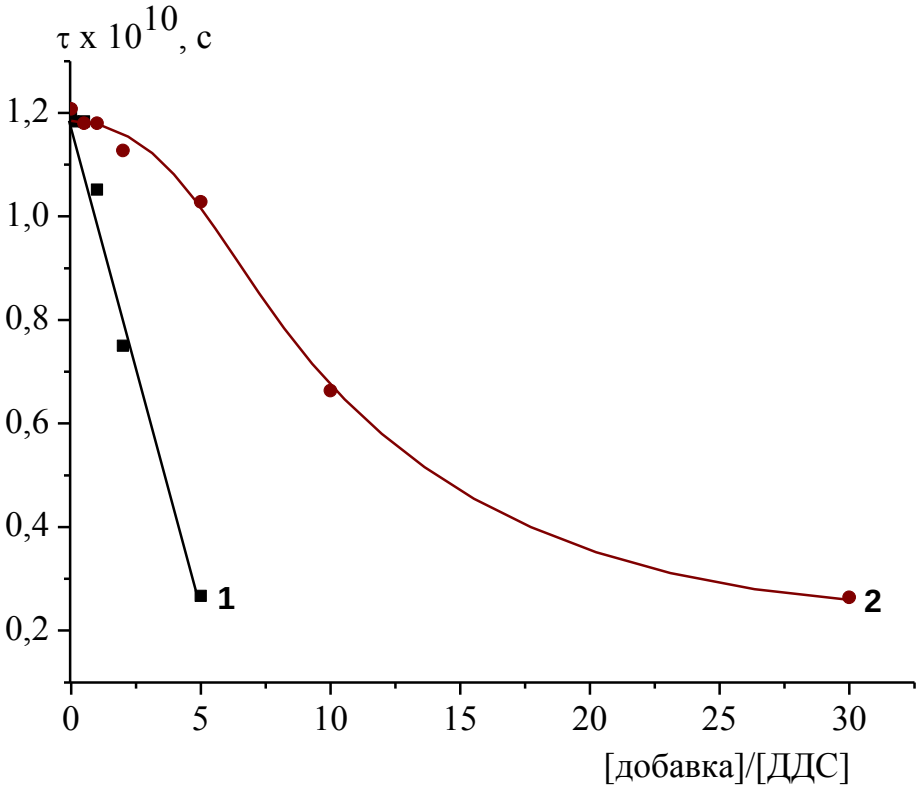
Рисунок 2.7 – Влияние содержания добавки в мицеллярных растворах ПАВ на время корреляции вращения зонда (а) и константу изотропного СТВ (б) зонда 5ДСК. [ДДС] = 15 мМ, [ОС] = 100 мМ

Для сравнения, на тех же рисунках приведено влияние тетраметиламмоний хлорида (ТМАХ), взятого вместо мономера в тех же количествах (кривые 3 на рисунке 2.7а и рисунке 2.7б). Видно, что увеличение концентрации ТМАХ в растворе ДДС приводит к качественно аналогичным, но заметно более слабым изменениям времени корреляции вращения зонда и изотропной константы СТВ.

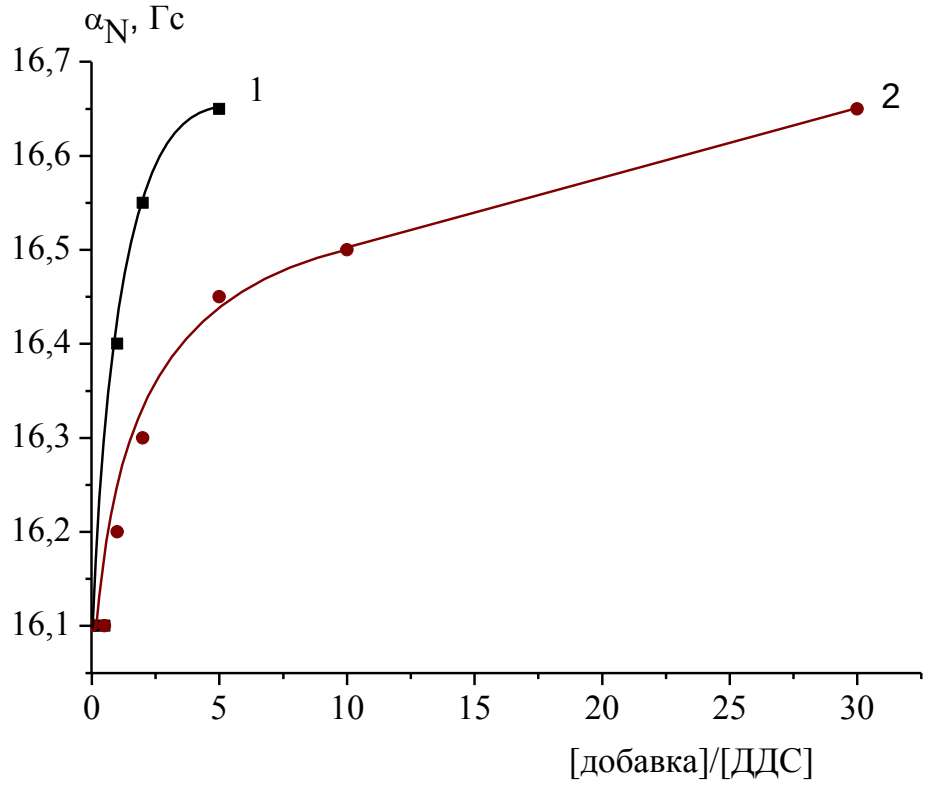
Для зонда КАТ1, парамагнитный фрагмент которого локализован во внешнем слое мицеллы, в слое конденсированных противоионов, связывание мицеллы с мономером вызывает обратный эффект: уменьшение времени корреляции вращения (рисунок 2.8а) и возрастание a_N (рисунок 2.8б).

Можно полагать, что наблюдаемый эффект подтверждает предположение о локализации мономера на поверхности мицеллы. Действительно, положительно заряженный мономер, введенный в мицеллярный раствор ДДС, конкурирует с положительно заряженным зондом КАТ1 за связывание с поверхностью мицеллы и постепенно, по мере возрастания его концентрации мономер вытесняет зонд в раствор, что и вызывает наблюдаемое увеличение a_N и уменьшение τ. При этом, как следует из приведенных данных, формирование конденсированного слоя противоинов мономера продолжается, по крайней мере, вплоть до пятикратного избытка мономера в системе (до соотношения [М]/[ДДС] = 5:1). Следует особо подчеркнуть, что аналогичные изменения времени корреляции вращения зонда и изотропной константы СТВ наблюдаются и в присутствии ТМАХ, но только при значительно бóльших концентрациях последнего (кривые 2 на рисунке 2.8а и рисунке 2.8б).

Таким образом, в присутствии М-МС образование мицелл ДДС и ОС происходит при концентрациях заметно меньших, чем ККМ ДДС и ОС в водных растворах. При этом молекулы мономера не встраиваются внутрь мицеллы, а формируют конденсированный слой противоинов вокруг мицеллы, т.е. своеобразную «корону», электростатически связанную с мицеллой ПАВ. Образование этой короны вызывает заметное уменьшение локальной молекулярной подвижности ионов ДДС внутри мицеллы, причем эффект мономера значительно превосходит эффект тетраметиламмоний хлорида. Более того, влияние мономера на свойства мицеллы, в частности на локальную диэлектрическую проницаемость, не останавливается при эквимольном соотношении [М-МС]/[ПАВ] в растворе. При увеличении содержания мономера в смеси сверх стехиометрии происходит дальнейшее концентрирование моно-



а)



б)

1 – М-МС, ***2*** – ТМАХ

Рисунок 2.8 – Влияние содержания добавки в мицеллярных растворах ДДС на время корреляции вращения (а) и константу изотропного СВТ (б) зонда КАТ1. [ДДС] = 15 мМ

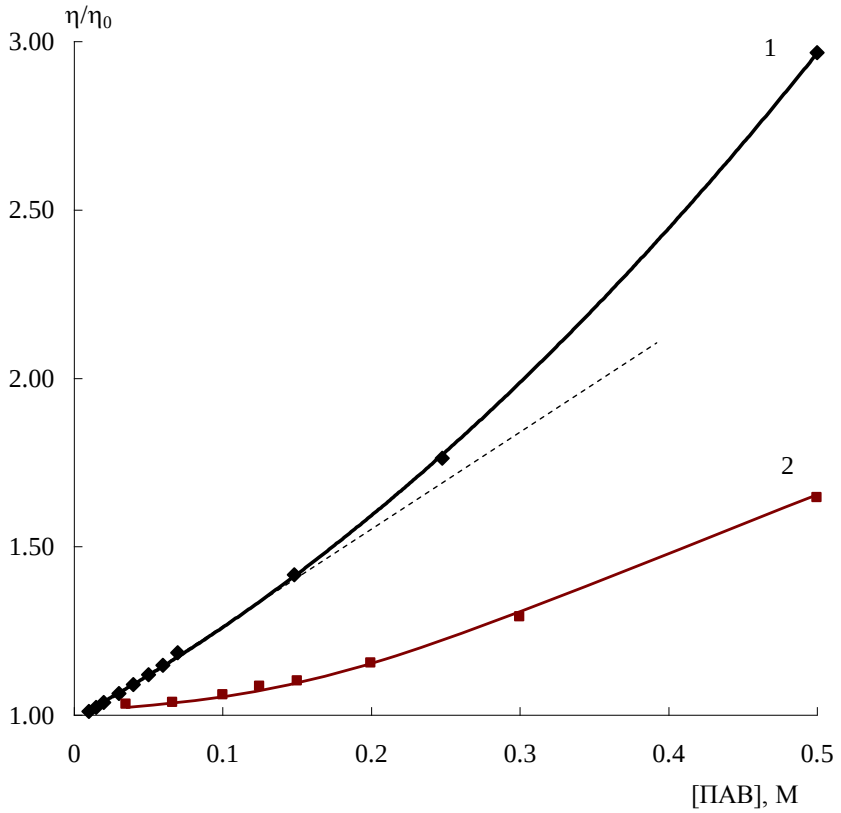
-мера вблизи поверхности мицеллы, что вызывает изменения локальной молекулярной подвижности и полярности микроокружения зондов.

2.2 Взаимодействие катионных мономеров с алкилсульфатами натрия в концентрированных водных растворах

Как было отмечено в начале главы, в рамках настоящей работы концентрированными растворами ПАВ являются растворы, концентрация которых выше $ККМ_2$. По различным оценкам $ККМ_2$ ДДС составляет 65 – 70 ммоль/л [60-62]. Вязкость дисперсных систем является чувствительным параметром, позволяющим регистрировать изменения размеров и форм самоорганизующихся структур [3]. Экспериментально полученная концентрационная зависимость относительной вязкости мицеллярных растворов ПАВ представлена на рисунке 2.9а. Вязкость растворов ДДС и ОС плавно возрастает в широком диапазоне концентраций ПАВ. Однако, как видно из рисунка 2.9б, в области невысоких концентраций ДДС (от 10 до 60 мМ) вязкость зависит линейно от концентрации. Дальнейшее повышение концентрации приводит к отклонению полученной зависимости от линейной. Наблюдаемое нелинейное и плавное увеличение вязкости с ростом концентрации раствора ДДС связано с изменением размеров и структуры мицелл, а интервал концентраций 60 – 70 мМ, очевидно, соответствует области $ККМ_2$. Это хорошо согласуется с литературными данными. Следующий излом на концентрационной зависимости наблюдается при концентрациях ДДС порядка 200 мМ.

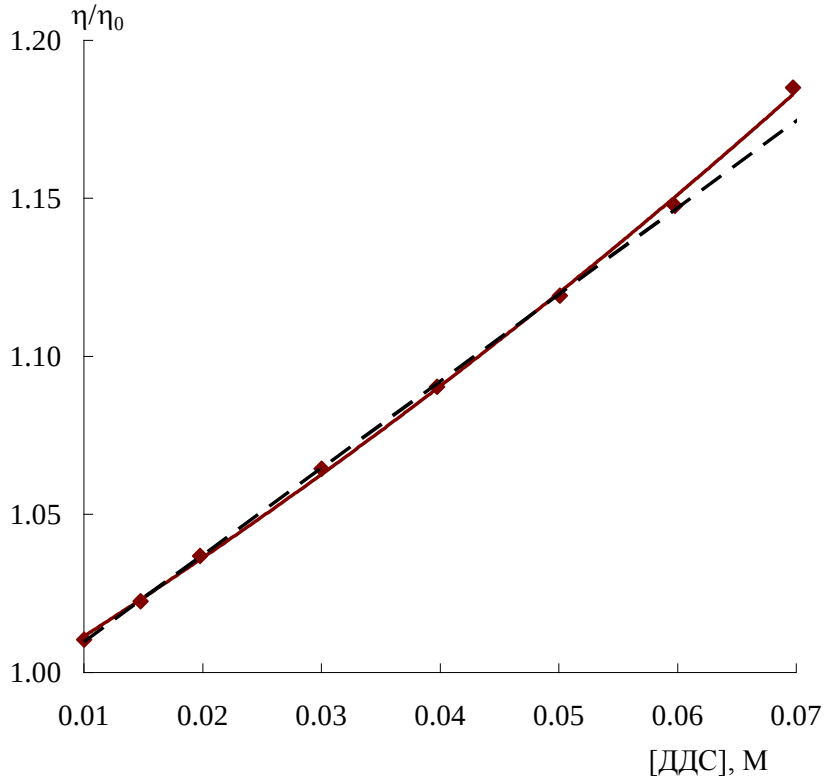
Концентрационные зависимости вязкости исследованных растворов ПАВ, полученные методом стационарного сдвига[2], представлены на рисунке 2.10. С увеличением концентрации растворов ДДС вязкость закономерно возрастает и при концентрациях ДДС выше 200 мМ также наблюдается более заметное увеличение

[2] Автор выражает глубокую признательность чл.-корр. РАН Куличихину В.Г. и к.х.н. Ильину С.О. (Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН) за проведение исследований методом ротационной вискозиметрии и участие в обсуждении полученных результатов.



1 – ДДС, ***2*** - ОС

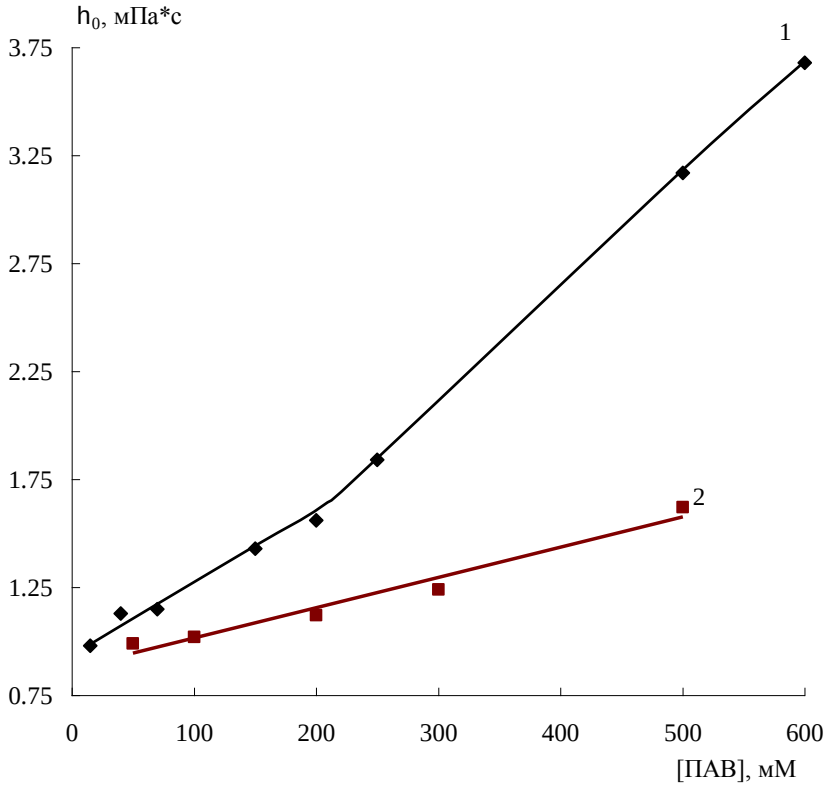
а)



б)

Рисунок 2.9 – Концентрационная зависимость относительной вязкости растворов ПАВ. а) во всем диапазоне изученных концентраций, б) в области невысоких концентраций

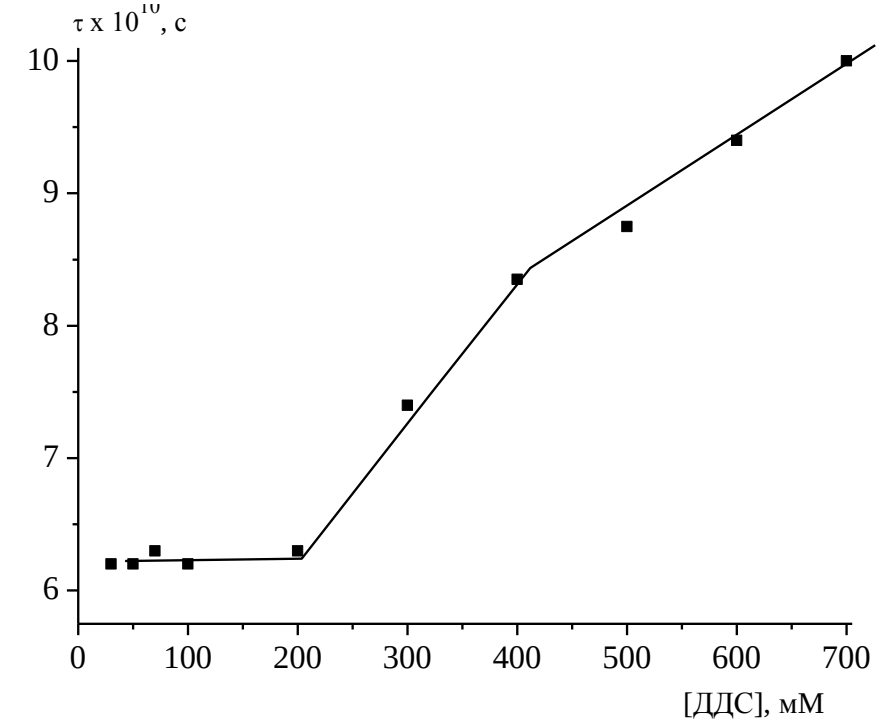
вязкости. Для растворов ОС в диапазоне концентраций выше $ККМ_1$ вязкость изменяется линейно и очень незначительно, а при концентрациях ОС выше 300 мМ также наблюдается тенденция к более значительному увеличению вязкости.



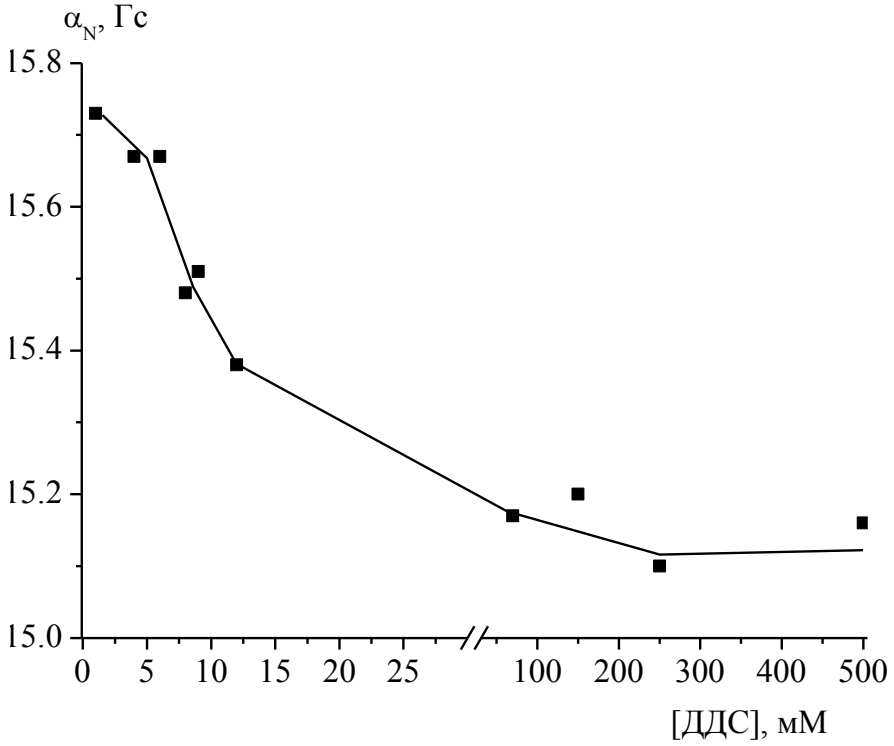
1 – ДДС, ***2*** – ОС.

Рисунок 2.10 - Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от концентрации ПАВ в растворе

В хорошем соответствии с вискозиметрическими данными находятся данные ЭПР-спектроскопии спинового зонда. Как видно из рисунка 2.11, увеличение концентрации ДДС выше $ККМ_2$ вызывает дальнейший плавный рост значений времени корреляции вращения зонда 5-ДСК, обусловленный увеличением плотности упаковки ионов ПАВ при переходе от сферических к цилиндрическим мицеллам (рисунок 2.11а). При этом константы СТВ (рисунок 2.11б) практически не изменяются (15,10 – 15,20 Гс). Тот факт, что рост значений времени корреляции вращения при превышении $ККМ_2$ наблюдается не скачкообразно, а постепенно и при заметно более высоких концентрациях ДДС (выше 200 мМ), обусловлен, по-видимому, постепенностью самого перехода от сферических к цилиндрическим мицеллам в широком диапазоне концентраций [18]. Постепенный рост размеров и постепенное изменение формы мицелл на начальных этапах перестройки сопровождается столь незначительными



а)



б)

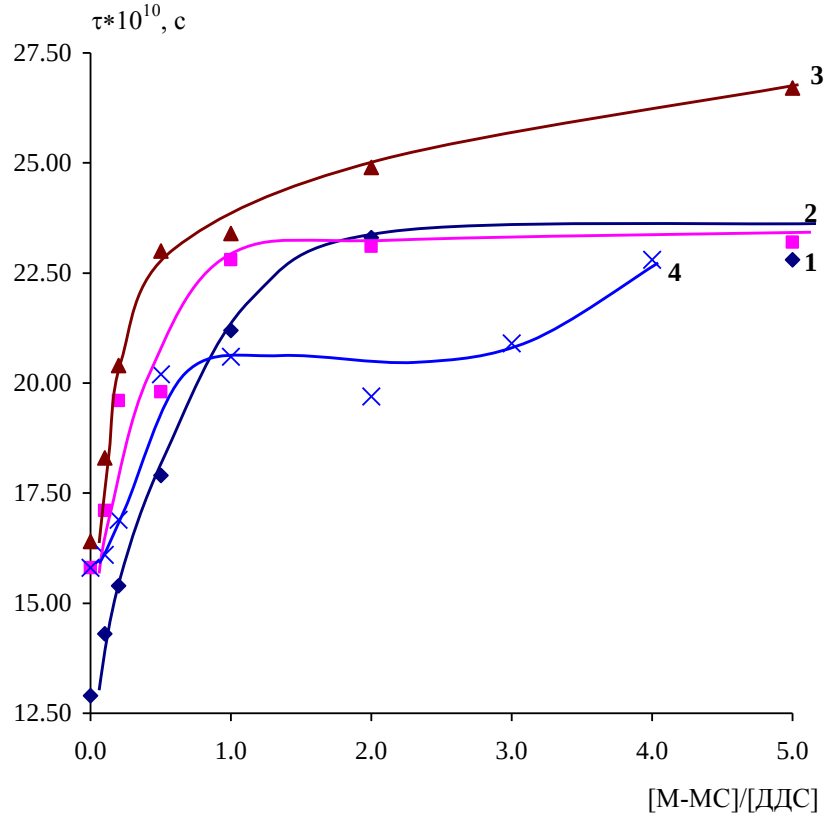
Рисунок 2.11 – Зависимость времени корреляции вращения (а) и константы СТВ (б) зонда 5ДСК от концентрации ДДС в растворе

изменениями плотности упаковки ионов ПАВ, что подвижность зонда и результирующий ЭПР-спектр практически не меняются. Только при накоплении достаточного количества цилиндрических мицелл с заметно возросшей плотностью

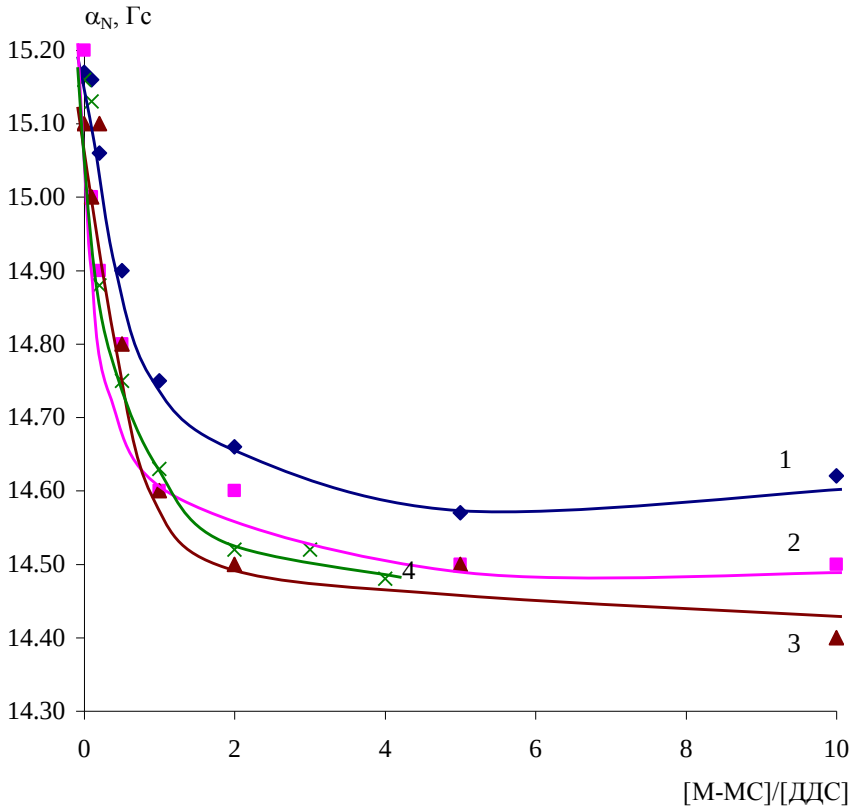
упаковки ионов ПАВ при [ДДС] > 200 мМ регистрируются изменения ЭПР – спектров и наблюдается рост вязкости растворов ПАВ. Отметим, что дальнейшее увеличение концентрации ПАВ от 400 мМ до 500 мМ вызывает незначительный рост времени корреляции вращения зонда 5-ДСК, что свидетельствует о неизменности локальной структуры цилиндрических мицелл с ростом концентрации ДДС.

Для растворов ОС в исследованном концентрационном интервале (вплоть до 500 мМ) времена корреляции вращения и константы изотропного СТВ зонда 5 ДСК в мицеллах не зависят от концентрации ПАВ, что указывает на неизменность их локальной структуры (рисунок 2.4) и свидетельствует о заметно более слабых структурных изменениях в мицеллах этого ПАВ.

Введение мономера в более концентрированные растворы ДДС и ОС (независимо от их концентрации) также приводит к резкому увеличению значений времени корреляции вращения зонда 5ДСК, что свидетельствует о связывании мономера с мицеллами ПАВ, причем наиболее резкие изменения наблюдаются на начальных участках зависимостей, при [М-МС]/[ПАВ] ≤ 1 (рисунки 2.12а, 2.13а). Можно полагать, что в концентрированных растворах ПАВ, также как и в разбавленных, мономер электростатически связывается с противоположно заряженной мицеллой ПАВ, что приводит к снижению отталкивания между заряженными (полярными) частями молекул ПАВ, тем самым, повышая плотность упаковки молекул в мицелле и вызывая уменьшение локальной подвижности парамагнитно фрагмента зонда 5-ДСК, локализованного внутри мицеллы. Повышение плотности упаковки ионов ПАВ сопровождается вытеснением молекул воды из приповерхностного слоя мицеллы, что приводит к снижению локальной диэлектрической проницаемости и, как следствие, к уменьшению a_N (рисунки 2.12б, 2.13б) Времена корреляции вращения зонда 5-ДСК продолжают возрастать даже после электростатического «насыщения» мицелл мономером при [М-МС]/[ПАВ] ≈ 1, а a_N продолжает меняться, по крайней мере, вплоть до пятикратного избытка мономера. Можно полагать, что такой эффект может быть вызван формированием второго слоя мономера за счет π-π взаимодействий двойных связей мономеров. Склонность непредельных соединений к ассоциации за счет π-π взаимодействия широко известна из литературы [212]. Так как парамагнитный фрагмент зонда 5-ДСК локализован внутри мицеллы, он чувствителен к плотности упаковки ионов ПАВ, заметно возрастающей по мере нейтрализации заряда мицеллы



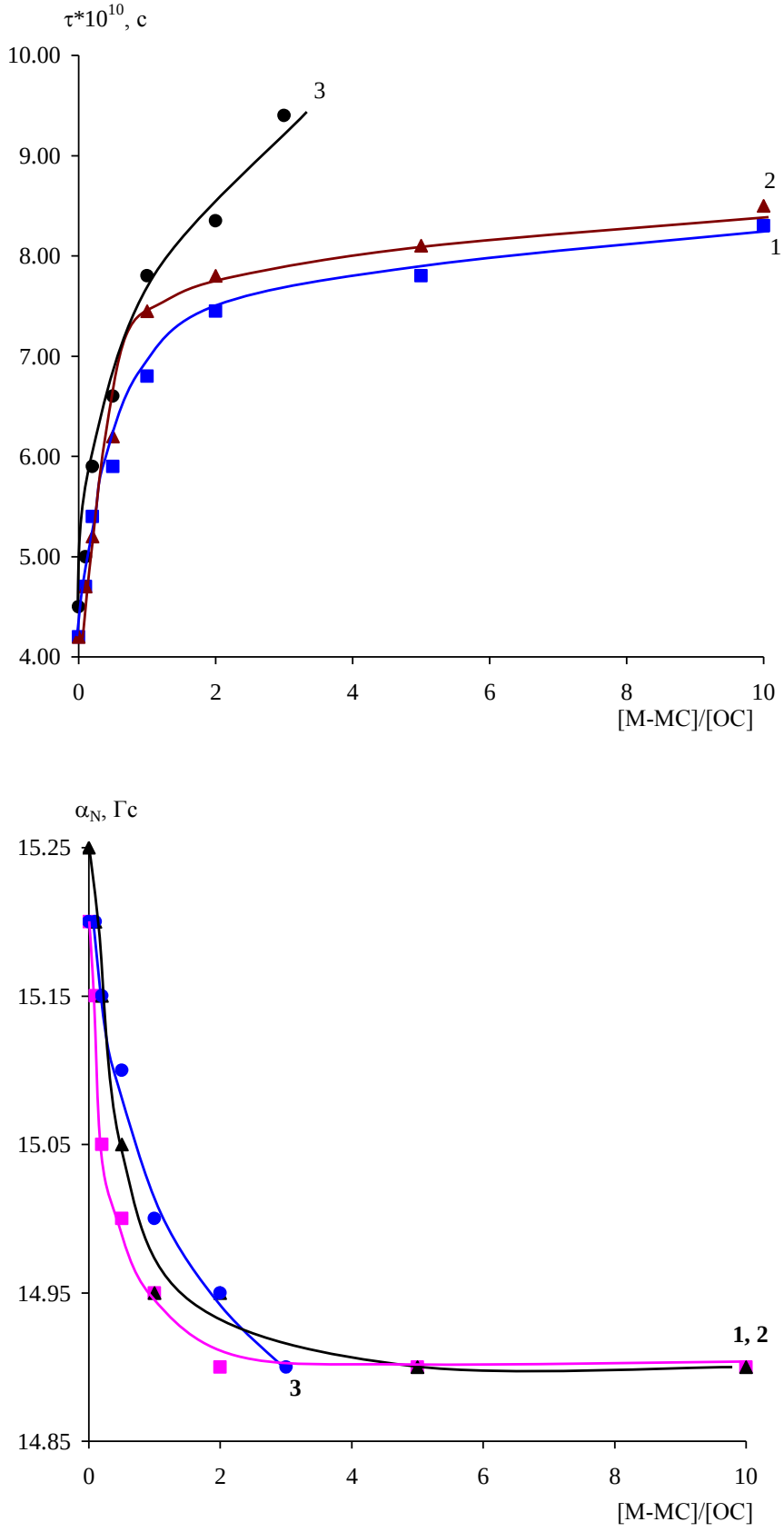
а)



б)

Концентрация ДДС: ***1*** - 70 мМ, ***2*** - 150 мМ, ***3*** - 250 мМ, ***4*** - 500 мМ.

Рисунок 2.12 - Зависимость времени корреляции вращения (а) и констант СТВ (б) зонда 5ДСК от состава смеси М-МС/ДДС



Концентрации ОС, мМ: ***1*** – 200, ***2*** – 300, ***3*** – 500

Рисунок 2.13 - Зависимость времени корреляции вращения (а) и константы изотропного СТВ (б) зонда 5-ДСК от мольного соотношения [М-МС]/[ОС].

связавшимися ионами мономера. Именно поэтому, максимальные изменения спектров наблюдаются при [М-МС]/[ПАВ] ≤ 1. Дополнительная сорбция мономера и образование второго мономерного слоя может слабо сказываться на плотности упаковки ионов ПАВ в мицелле, но приводить к вытеснению дополнительного количества молекул воды из всех, в том числе приповерхностного, слоев мицеллы, вызывая дальнейшее падение a_N. Тот факт, что наблюдаемые величины времени корреляции вращения зонда 5-ДСК в смесях мономер-ПАВ заметно больше, чем в ПАВ при тех же концентрациях и в растворе мономера*, на первый взгляд, свидетельствует о связывании мономера и ПАВ даже при максимальных изученных концентрациях. Для наглядности в таблице 2.2 в качестве примера приведены значения параметров зондов 5-ДСК и КАТ1 в средах разной полярности, в растворе мономера, в мицеллярных растворах ДДС и ОС, а также в некоторых смесях М-МС с ДДС и ОС.

Как видно из рисунка 2.14а, для положительно заряженного зонда КАТ1 зависимости времени корреляции вращения от состава смеси М-МС/ДДС носят ярко выраженный экстремальный характер с максимумами вблизи [М-МС]/[ДДС] ≈ 0,5, причем в отличие от зонда 5-ДСК, связывание мономера с мицеллами приводит к уменьшению a_N лишь при минимальных составах смеси (вплоть до [М-МС]/[ДДС] ≈ 0,2), а дальнейший рост содержания мономера вызывает значительный рост значений константы СТВ (рисунок 2.14б). Можно полагать, что ионы мономера конкурируют с одноименно заряженным зондом за связывание с мицеллами ДДС. Когда концентрация мономера в смесях много меньше концентрации ДДС, связывающиеся с поверхностью мицелл ионы мономера, по-видимому, лишь ограничивают подвижность находящегося рядом зонда и уменьшают локальную диэлектрическую проницаемость за счет вытеснения молекул воды, приводя к росту времен корреляции вращения и падению a_N. Начиная с [М-МС]/[ДДС] ≥ 0.5 наблюдается заметный рост значений константы СТВ, свидетельствующий о постепенном вытеснении зонда из ближайшего к поверхности мицеллы слоя конденсированных противоионов, сопровождающийся резким уменьшением значений времени корреляции вращения зонда. Однако, окончательное

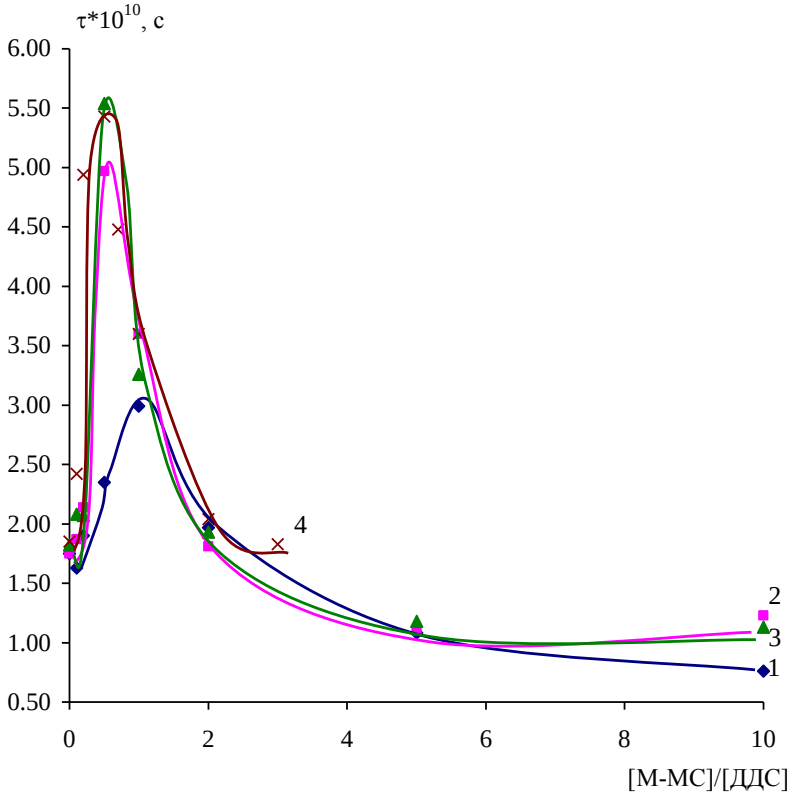
* К сожалению, максимальная концентрация мономера, при которой удалось зарегистрировать ЭПР-спектр 5-ДСК при собственном pH раствора, составляет 100 мМ. В растворах мономера больших концентраций зонд оказался крайне нестабилен вследствие низких pH раствора и деградировал в течение нескольких минут.

Таблица 2.2 - Времена корреляции вращения и константы сверхтонкого взаимодействия зондов 5-ДСК и КАТ1 в воде, метаноле и в водных растворах М-МС, ДДС, ОС и смесей М-МС/ДДС, М-МС/ОС

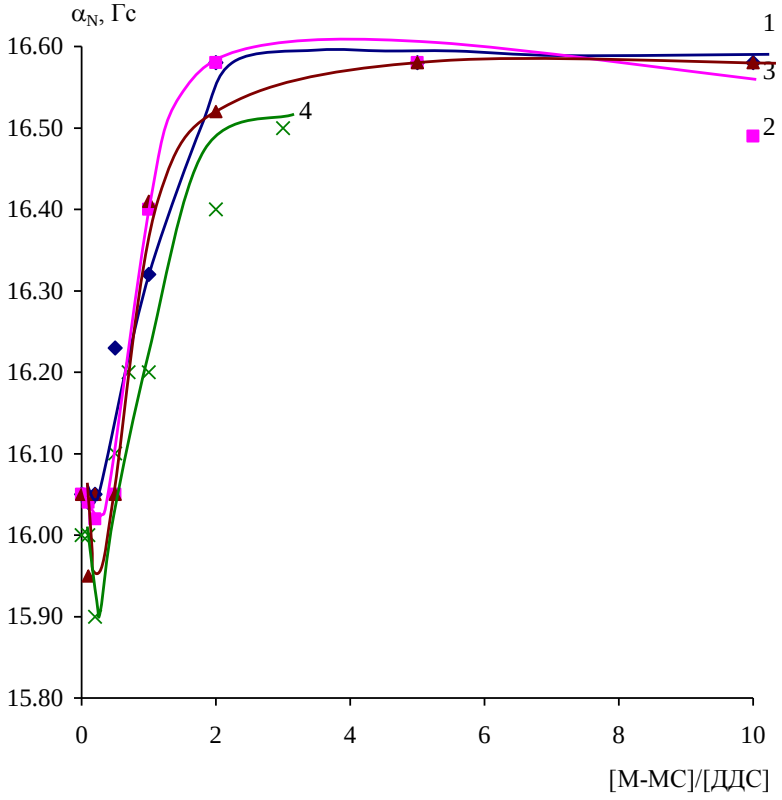
	ККМ, мМ	**С**, мМ	$\frac{[\text{М-МС}]}{[\text{ПАВ}]}$	5 ДСК		КАТ1	
				$\tau\cdot10^{10}$, с	$a_{N,}$ Гс	$\tau\cdot10^{10}$, с	$a_{N,}$ Гс
Вода	-		-		15.9	0.7	16.7
Метанол	-		-			< 1	15.8
М-МС	-	100	-	1.0	15.7	< 1	-
	-	1000 (pH 7)	-	1.7	15.5	< 1	-
ДДС	8	150	-	15.8	15.20	1.75	16.05
			0.5	19.8	14.80	4.97	16.05
			1	22.8	14.60	3.60	16.40
			2	23.1	14.60	1.81	16.58
		250	-	16.4	15.10	1.82	16.05
			0.5	23.0	14.80	5.54	16.05
			1	23.4	14.60	3.26	16.41
			2	24.9	14.50	1.93	16.52
ОС	130	200	0	4.20	15.20	1.35	16.40
			0.5	5.90	15.00	1.11	16.50
			1	6.80	14.95	1.01	16.55
			2	7.45	14.90	0.81	16.60

вытеснение зонда КАТ1 в окружающий раствор наблюдается лишь примерно в пятикратном избытке мономера, о чем свидетельствует близость параметров вращения зонда ($\tau=1\cdot10^{-10}$ - $2\cdot10^{-10}$ сек, $a_N \approx 16{,}60$ Гс) к его параметрам в 1,5 М водном растворе мономера: $\tau=9{,}5\cdot10^{-11}$, $a_N=16{,}60$ Гс.

На рисунках 2.15а, 2.15б представлены зависимости времени корреляции вращения зонда КАТ1 и его константы СТВ от мольного соотношения [М-МС]/[ОС] в водном растворе. Видно, что введение мономера в мицеллярные растворы ОС, начиная с некоторой концентрации мономера ([М-МС]/[ОС] > 0.2–0.5), приводит к уменьшению



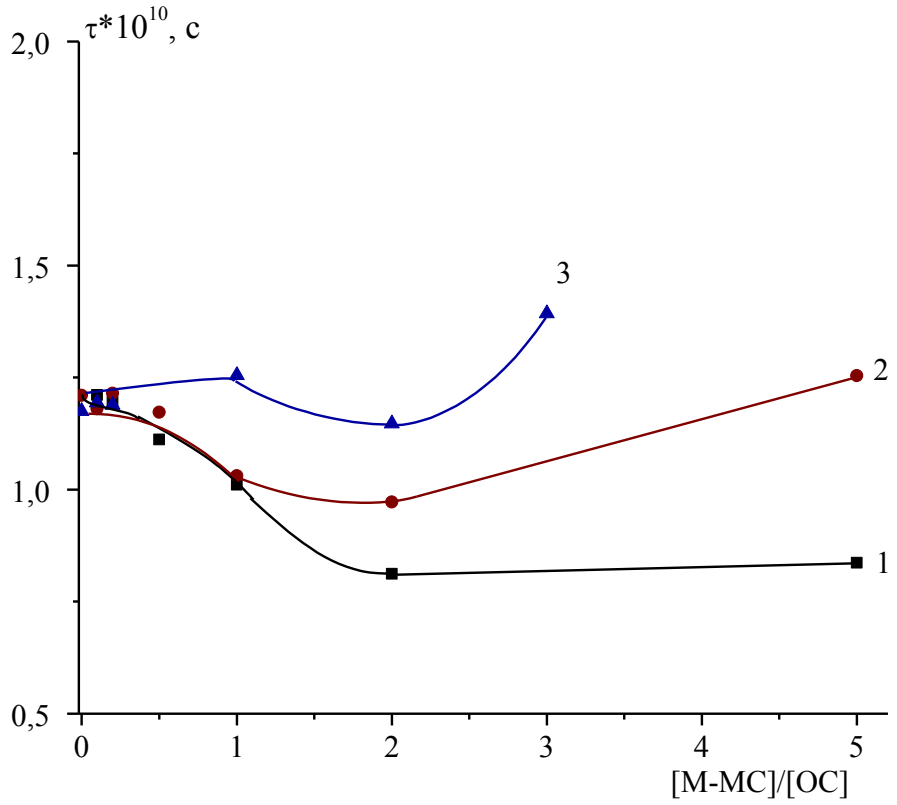
а)



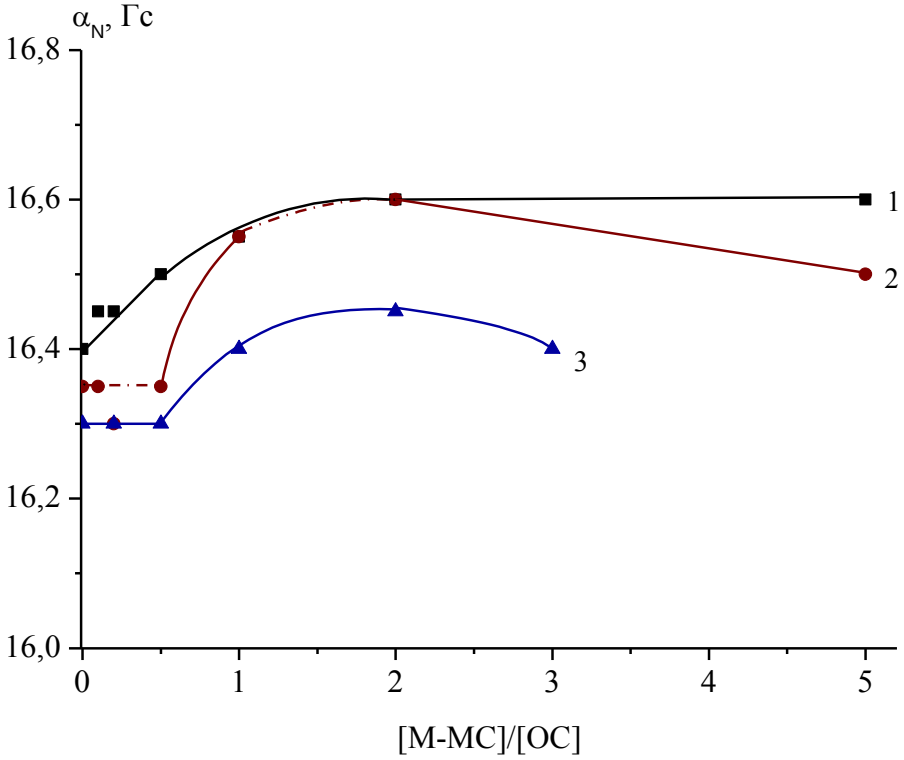
б)

Концентрация ДДС: ***1*** - 70 мМ; ***2*** - 150 мМ; ***3*** - 250 мМ; ***4*** - 500 мМ.

Рисунок 2.14 - Зависимость времени корреляции вращения (а) и констант СТВ (б) зонда КАТ1 от состава смеси М-МС/ДДС.



а)



б)

Концентрации ОС, мМ: ***1*** – 200, ***2*** – 300, ***3*** – 500.

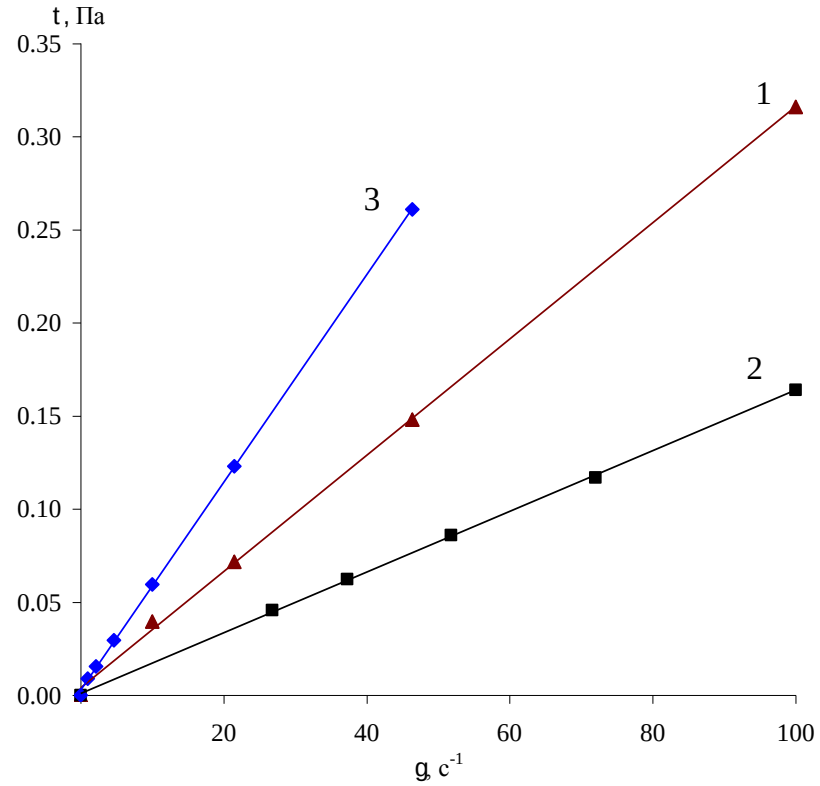
Рисунок 2.15 - Зависимость времени корреляции вращения (а) и константы изотропного СТВ (б) зонда КАТ1 от мольного соотношения [М-МС]/[ОС].

времени корреляции вращения зонда и увеличению константы изотропного СТВ, а при [М-МС]/[ОС] > 2 наблюдается обратная зависимость: рост τ и уменьшение a_N по мере увеличения содержания М-МС. При этом для двух наименее концентрированных растворов ОС (200 и 300 мМ) при мольном соотношении [М-МС]/[ОС] ≈ 1–2 параметры зонда близки к значениям, характерным для водного раствора КАТ1 ($\tau = 7 \cdot 10^{-11}$ с и a_N = 16,7 Гс).

Можно полагать, что также как и в мицеллярных растворах ДДС, мономер, введеный в мицеллярный раствор ОС, конкурирует с положительно заряженным зондом КАТ1 за связывание с поверхностью мицеллы и постепенно, по мере возрастания его концентрации, вытесняет зонд в раствор, что и вызывает увеличение a_N и уменьшение τ на среднем участке. Однако наблюдаемые изменения значений времени корреляции вращения зонда и константы СТВ очень незначительны, в отличие от аналогичных изменений в ассоциатах М-МС-ДДС. Дальнейшее увеличение содержания мономера вызывает рост значений времени корреляции, указывающим на уменьшение подвижности зонда, что может быть обусловлено ростом макровязкости системы, а уменьшение константы СТВ, свидетельствующее об уменьшении полярности локального микроокружения зонда КАТ1, может быть вызвано снижением содержания воды в системе из-за высокой брутто-концентрации компонентов.

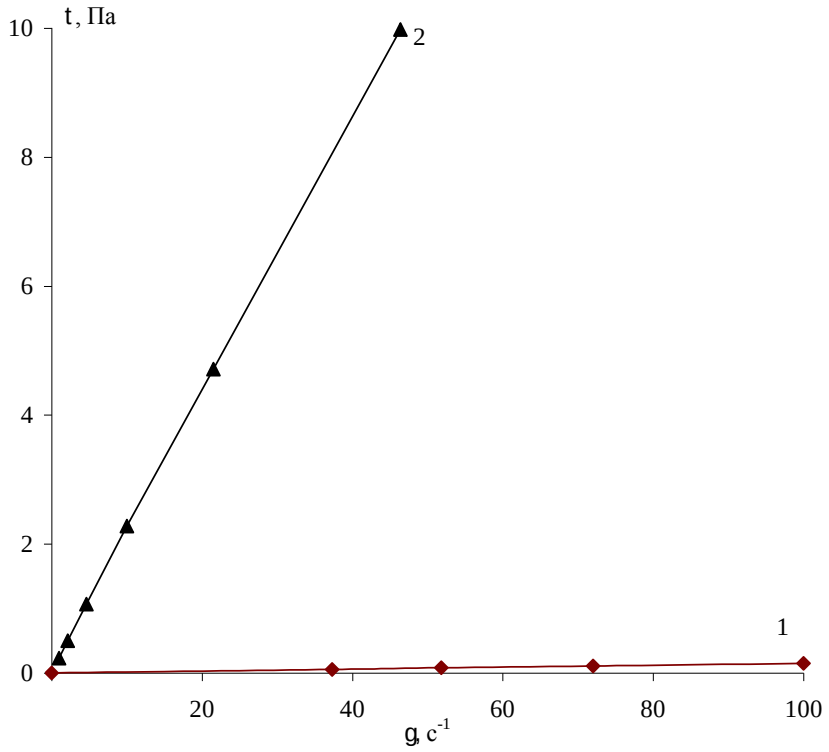
Все приведенные данные свидетельствуют о том, что даже максимальные использованные в работе концентрации компонентов и соответствующие ионные силы раствора не подавляют связывание М-МС с мицеллами ПАВ. Однако, не следует забывать, что увеличение брутто - концентрации компонентов (ПАВ до 0,5 М и М-МС до 2,5 М) может привести к резкому возрастанию макровязкости раствора, что может влиять на параметры вращения зондов в таких системах.

Для получения дополнительной информации о структуре и свойствах формирующихся ассоциатов было проведено исследование растворов мономер/ПАВ методами стационарного сдвига и динамического сжатия. Исследования были выполнены для систем М-МС/ДДС и М-МС/ОС в широком интервале концентраций ПАВ и мольных соотношений мономер/ПАВ. В качестве примера на рисунке 2.16а представлены кривые течения растворов М-МС и ПАВ, а также их эквимольных смесей (рисунок 2.16б). Очевидно, что для всех растворов зависимость напряжения сдвига от



1 – ДДС, ***2*** – ОС, ***3*** – М-МС. Концентрации ДДС и ОС – 500 мМ, М-МС – 2 М.

а)



1 – М-МС/ОС, ***2*** – М-МС/ДДС. Концентрации ОС – 300 мМ, ДДС – 250 мМ.

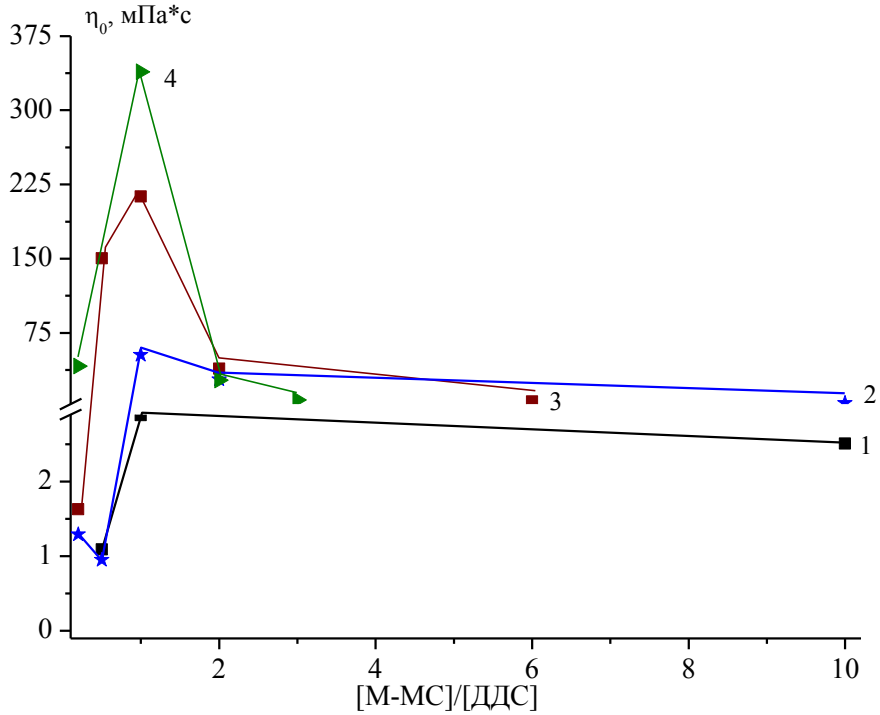
б)

Рисунок 2.16 Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига индивидуальных растворов ПАВ и М-МС (а) и эквимольных смесей мономер/ ПАВ (б).

скорости сдвига имеет линейный характер, что свидетельствует о том, что они являются ньютоновскими жидкостями. Отметим, что для всех исследованных систем независимо от длины алкильного фрагмента ПАВ, мономера, их концентраций и мольных соотношений были получены аналогичные зависимости.

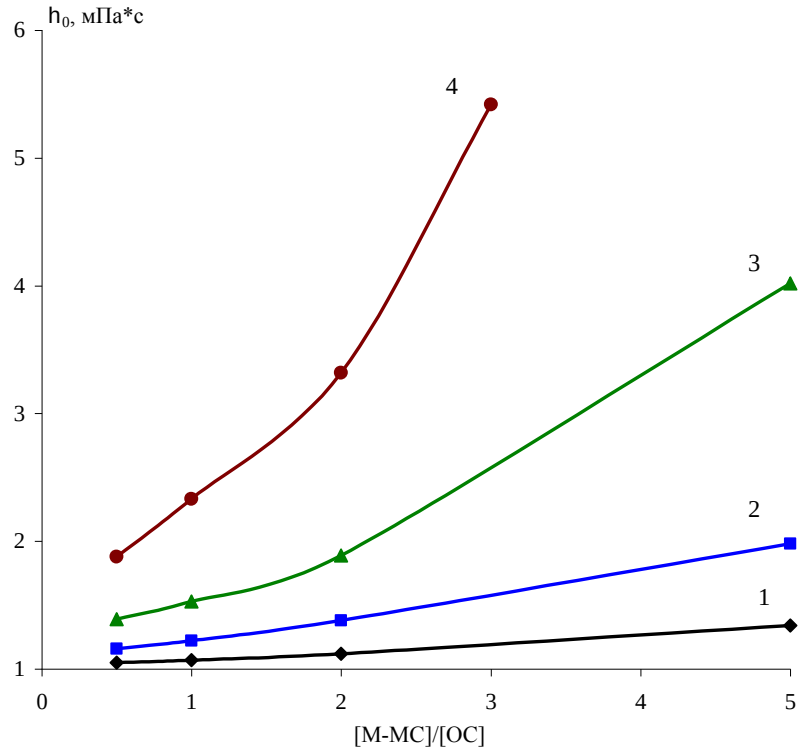
На рисунке 2.17 представлены зависимости вязкости от мольного соотношения мономер/ПАВ для исследованных систем. Анализ полученных данных показывает, что для системы М-МС/ДДС (рисунок 2.17а) зависимости носят экстремальный характер с максимумом при соотношении компонентов близком к эквимольному. Исключение составляет зависимость для растворов М-МС/ДДС при концентрации ДДС 15 мМ, которая сохраняет линейность во всем диапазоне мольных соотношений мономер/ПАВ (на рисунке не представлена). При этом абсолютные значения вязкости смесей во всем изученном интервале концентраций и составов смеси значительно выше значений вязкости индивидуальных компонентов, что также подтверждает взаимодействие М-МС с ДДС (рисунок 2.18). Дальнейшее увеличение содержания мономера во всех смесях, независимо от концентрации ПАВ, приводит к резкому уменьшению вязкости, несмотря на все возрастающую концентрацию мономера и рост макровязкости индивидуальных компонентов при тех же концентрациях. При [М-МС]/[ДДС]=10 вязкость смесей практически совпадает с вязкостью чистого мономера при соответствующих концентрациях. Тот факт, что *локальные* свойства мицелл при переходе от [М-МС]/[ДДС] = 2 до [М-МС]/[ДДС] = 5 и далее до [М-МС]/[ДДС] = 10 (рисунок 2.9) практически не меняются, свидетельствует о том, что избыточный мономер не связывается с мицеллами ПАВ и накапливается в системе, обуславливая ее макровязкость, в то время как мицеллы ДДС, связанные с двумя слоями мономера, сосуществуют в растворе с избытком мономера, сохраняя свою локальную структуру. Система М-МС/ОС (рисунок 2.17б) демонстрирует другое реологическое поведение. Для нее при всех концентрациях ОС вязкость растворов плавно возрастает с увеличением мольного соотношения компонентов. Более того, сравнение значений вязкости смесей М-МС/ОС при различных мольных соотношениях мономер/ПАВ и концентрациях ПАВ (рисунок 2.19), на котором представлена концентрационная зависимость вязкости для растворов М-МС (зависимость представлена в виде пунктирной линии без обозначения экспериментальных точек) и на эту зависимость нанесены экспериментальные точки для растворов М-МС/ОС (экспериментальные

точки взяты из данных рисунка 2.17б), показывает, что вязкость таких растворов полностью совпадает с вязкостью индивидуальных растворов М-МС. Последнее



Концентрация ДДС: 1 – 70 мМ; 2 – 150 мМ; 3 – 250 мМ; 4 – 500 мМ.

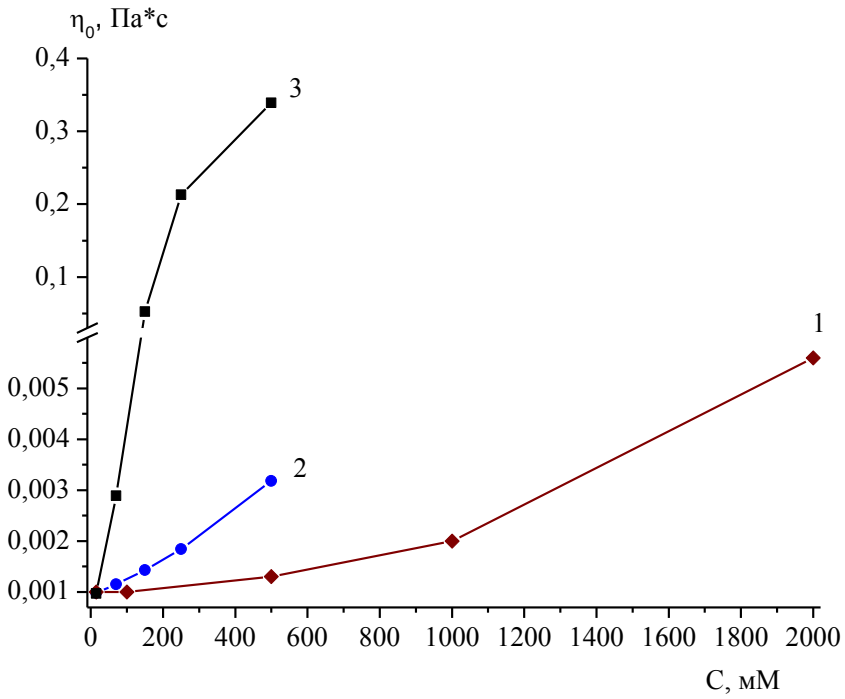
а)



Концентрация ОС: ***1*** – 100 мМ; ***2*** – 200 мМ; ***3*** – 300 мМ; ***4*** – 500 мМ

б)

Рисунок 2.17 - Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от мольного соотношения [М-МС]/[ДДС] (а) и [М-МС]/[ОС] (б).



1 – М-МС, ***2*** – ДДС, ***3*** – эквимольная смесь М-МС/ДДС

Рисунок 2.18 – Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости индивидуальных компонентов от их концентрации в растворе

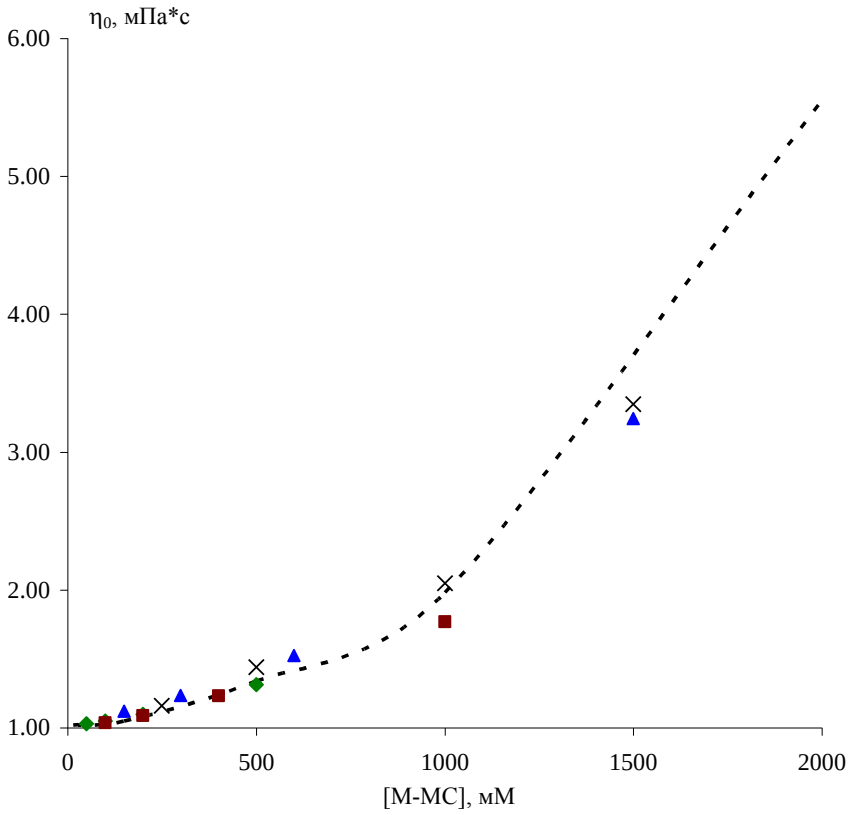
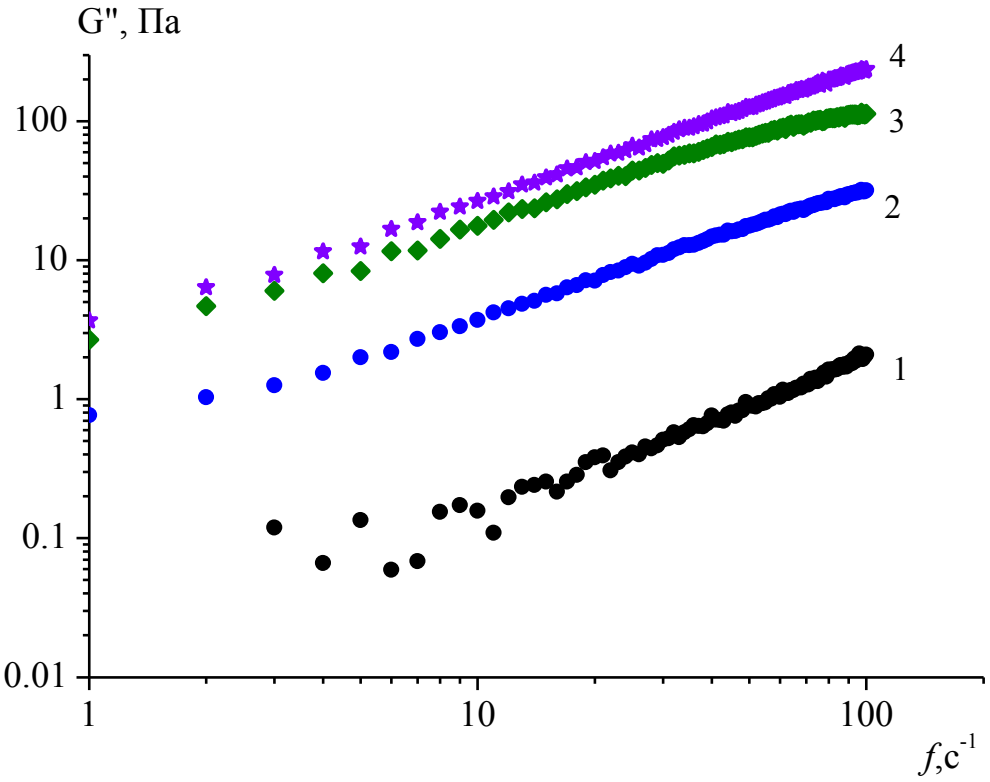


Рисунок 2.19 - Концентрационная зависимость наибольшей ньютоновской вязкости растворов М-МС. Мольные соотношения М-МС/ОС от 0.5 до 5 в соответствии с данными рисунка 2.14б. Концентрации ОС: ♦ - 100 мМ; ■ – 200 мМ; ▲ – 300 мМ; × - 500 мМ.

свидетельствует о том, что рост вязкости растворов М-МС/ОС обусловлен просто увеличением брутто-концентрации компонентов и специфического взаимодействия между М-МС и ОС не наблюдается либо оно крайне слабое.

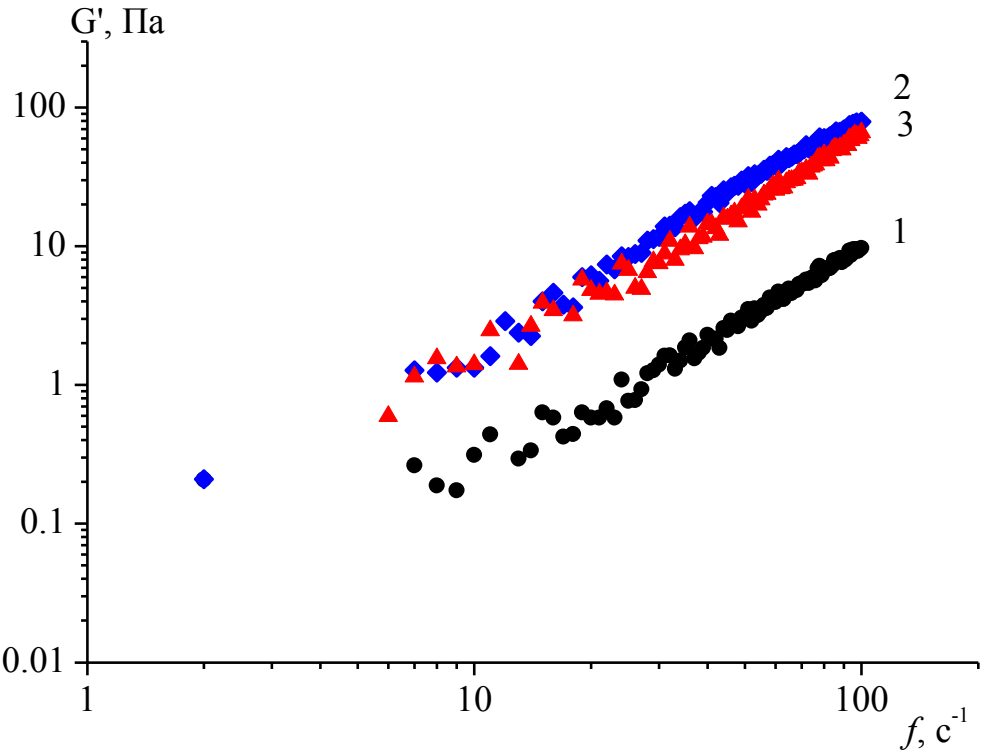
Экстремальный характер зависимости вязкости для растворов ПАВ и их смесей описан для многих систем [213- 216] и, как правило, свидетельствует о формировании в растворе длинных цилиндрических мицелл. Такие мицеллы ведут себя подобно полимерным цепям, которые при высоких концентрациях могут образовывать сетку топологических зацеплений, в результате чего раствор приобретает вязкоупругие свойства. Реологическое поведение таких растворов, как правило, описывается моделью Максвелла с одним временем релаксации, а частотные зависимости модулей потерь и упругости характеризуются наличием максимума и плато соответственно.

В качестве примера на рисунках 2.20 и 2.21 представлены частотные зависимости модулей потерь и упругости для эквимольных смесей М-МС/ДДС соответственно. Из данных, представленных на рисунках, видно, что системы демонстрируют реологическое поведение характерное для жидкостей, так как G’ < G” во всем исследованном частном диапазоне, при этом G’ и G” возрастают с увеличением частоты с показателями степени 1.8 и 1.0 соответственно. Показатель степени для модуля упругости отличается от характерной для модели Максвелла величины, равной 2.0, что указывает на не единственное время релаксации растворов и может быть обусловлено полидисперсностью ассоциатов мономер/ПАВ. Модуль потерь закономерно увеличивается с ростом концентрации, в то время как модуль упругости раствора смеси М-МС/ДДС при концентрации ПАВ 500 мМ оказывается несколько меньше соответствующего модуля раствора смеси М-МС/ДДС при концентрации ПАВ 250 мМ. Для раствора смеси М-МС/ДДС при концентрации ПАВ 70 мМ упругая составляющая модуля не обнаружена. Поскольку для исследованных систем зависимости модулей потерь и упругости не имеют максимумов и плато, можно полагать, что при эквимольном соотношении компонентов в системе не происходит формирование длинных цилиндрических мицелл с сеткой зацеплений. По-видимому, максимум вязкости эквимольных смесей М-МС/ДДС отвечает формированию структурированных ассоциатов мицелл ДДС, образующихся за счет π-π взаимодействий между молекулами мономера, связанными с разными мицеллами.



Концентрация ДДС: 1 – 70 мМ; 2 – 150 мМ; 3 – 250 мМ; 4 – 500 мМ.

Рисунок 2.20 Частотные зависимости модуля потерь для растворов М-МС/ДДС в логарифмических координатах. Мольное соотношение М-МС/ДДС = 1.



Концентрация ДДС: 1 – 150 мМ; 2 – 250 мМ; 3 – 500 мМ.

Рисунок 2.21 Частотные зависимости модуля упругости для растворов М1/ДДС в логарифмических координатах. Мольное соотношение М-МС/ДДС = 1.

Возрастание содержания мономера в смесях сверх эквимольного, его избыточное связывание и, вследствие этого, перезарядка мицелл, могут быть причиной обратного процесса – разрушения агрегатов, приводящего к резкому уменьшению вязкости. Однозначный ответ о структуре раствора при различных составах смеси могут дать только дополнительные исследования.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные показывают, что взаимодействие катионного мономера М-МС с ДДС в концентрированных растворах, содержащих до 0,5 моль/л ДДС и до 2,5 моль/л мономера, протекает практически так же, как и в разбавленных, содержащих 15 мМ ДДС: молекулы мономера электростатически связываются с поверхностью, вызывая рост плотности упаковки ионов ПАВ и вытесняя в раствор одноименно заряженный зонд КАТ1. Полученные результаты показывают, что увеличение концентрации компонентов не препятствует связыванию мономера и ПАВ, и, следовательно, матричная полимеризация ионогенных мономеров в мицеллярном растворе противоположно заряженного ПАВ действительно возможна.

Взаимодействие М-МС с мицеллами ОС качественно аналогично взаимодействию с мицеллами ДДС. Принципиальное различие двух систем состоит в заметно меньших временах корреляции вращения зонда 5-ДСК в мицеллах ОС, свидетельствующих об относительно большой подвижности ионов ОС в мицеллах, причем как в присутствии, так и в отсутсвие мономера, и в значительно меньшем влиянии М-МС на параметры вращения зонда КАТ1 в мицеллах ОС по сравнению с мицеллами ДДС. Сравнение данных, полученных методом ЭПР-спектроскопии спиновых зондов, указывает на слабое взаимодействие мономера с мицеллами ОС в отличие от мицелл ДДС.

Возможное объяснение этого результата заключается, во-первых, в малых числах агрегации мицелл ОС, и, как следствие, невысоких степенях связывания мицелл ОС с противоионами. Энергия электростатитеского взаимодействия двух зарядов обратно пропорциональна разделяющему их расстоянию, r, и прямо пропорциональна произведению этих зарядов, q_1 и q_2. В домицеллярной области концентраций энергия такого взаимодействия на порядок меньше kT. Образование мицелл с числом агрегации, n, увеличивает энергию взаимодействия в n раз. Поэтому, чем больше число агрегации ПАВ, тем сильнее противоионы связаны с ее поверхностью. Вторая возможная причина, которая непосредственно связана с первой, заключается в нестабильности самой

мицеллы ОС, обусловленной малой длиной алифатического фрагмента. Мицеллы этого ПАВ характеризуются невысокими числами агрегации, имеют рыхлую структуру и высокую степень гидратации приповерхностного слоя. В результате гидрофобные взаимодействия в мицеллах ОС оказываются недостаточными для формирования стабильных мицелл. Действительно, в работе [217] приведены данные о влиянии длины алифатического фрагмента алкилсульфатов на времена релаксации τ_2 мицелл (при концентрации соответствующей ККМ), из которых следует, что если для мицелл ДДС время релаксации, τ_2, составляет 52 мс, то для мицелл ОС всего лишь 0,4 мс. Эффективное связывание М-МС с мицеллами ДДС оказывает дополнительное стабилизирующее действие, увеличивая τ_2, а слабое связывание М-МС с мицеллами ОС не вызывает заметной стабилизации мицелл.

2.3 Оценка структурных изменений мицелл додецилсульфата натрия в присутствии триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата

Результаты, полученные методом ЭПР-спектроскопии спинового зонда показывают, что в результате специфического и эффективного взаимодействия М-МС с мицеллами ДДС, происходит рост плотности упаковки ионов ПАВ в мицелле. Как правило, этот процесс сопровождается изменением размеров мицелл ПАВ, поэтому исследования, направленные на оценку изменений размеров и формы мицелл, представляются необходимыми. Для оценки структурных изменений мицелл ДДС, происходящих под воздействием мономера был использован вискозиметрический метод.

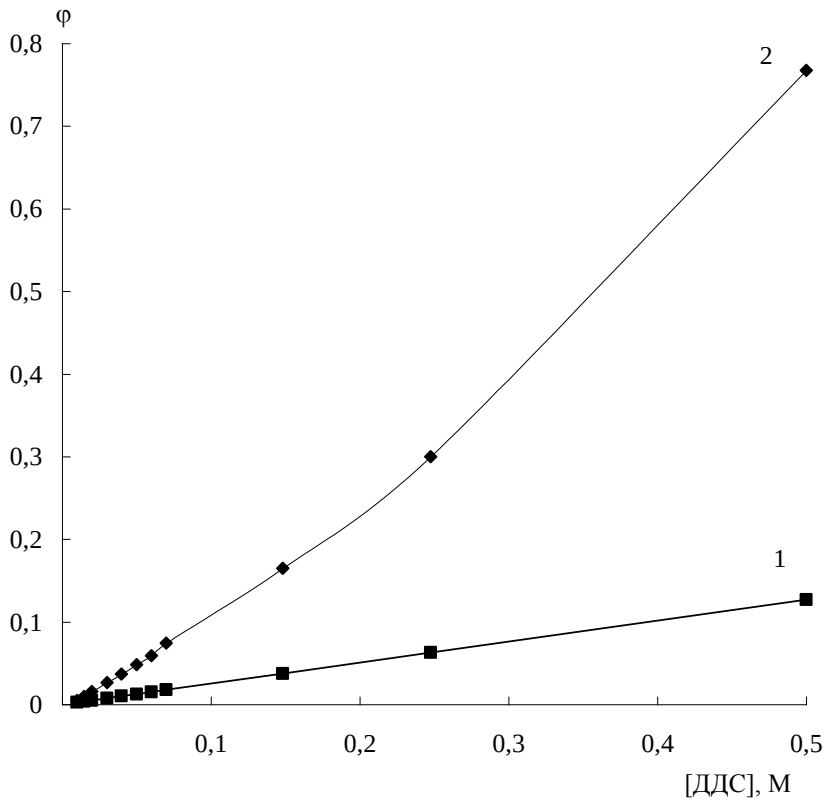
Известно, что вязкость разбавленных мицеллярных растворов, т.е. таких растворов в которых мицеллы являются сферическими и не взаимодействуют друг с другом, подчиняется уравнению Эйнштейна, предложенного им для разбавленных суспензий с твердыми шарообразными частицами, $\eta = \eta_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \varphi)$, где η - вязкость

раствора, η_0 – вязкость жидкой дисперсионной среды; α – фактор формы; φ – объемная доля дисперсной фазы.

Для сферических частиц фактор формы в уравнении Эйнштейна равен 2,5 [218, 219]. Однако экспериментально уравнение Эйнштейна подтверждается только для предельно разбавленных суспензий, а фактор формы оказывается часто больше 2,5 даже для сферических частиц [220, 221].

Анизометричные частицы (цилиндры, эллипсоиды и др.) способны вращаться в сдвиговом течении. Поскольку вязкое трение и скорость вращения максимальны , когда анизометричная частица перпендикуляра потоку и минимальны, когда частица параллельна потоку, то возникает преимущественная ориентация частиц вдоль потока при сдвиговом течении. Вращательное броуновское движение препятствует такой ориентации. Все это приводит к существенному усложнению реологического поведения несферических частиц, а фактор формы для них существенно отличается от 2,5. Поэтому в рамках настоящей работы был использован другой поход, детально описанный в работах [222, 223]. В предположении о сферической форме частиц получена зависимость объемной доли мицелл ДДС от молярной концентрации ПАВ (рисунок 2.22, кривая 2). Видно, что экспериментально полученная зависимость объемной доли ПАВ в растворе существенно отличается от расчетной (рисунок 2.22, кривая 1), что свидетельствует о высокой степени гидратации мицелл ПАВ в растворе. Действительно, из теории известно, что полярные группы молекул ПАВ, образующие поверхность мицелл всегда сильно гидратированы. Кроме этого противоионы мицеллы также сильно гидратированы, поэтому в общую степень гидратации мицеллы вносят также вклад противоионы, ассоциированные с поверхностью мицелл. Здесь также необходимо отметить, что полученная экспериментальная зависимость объемной доли, также как и концентрационная зависимость относительной вязкости (рисунок 2.9) характеризуется наличием двух изломов, первый из которых наблюдается в области концентраций 50 – 60 мМ, а второй – при концентрации ПАВ 200 мМ.

В тоже время, в работах [224, 225] отмечено, что степень гидратации мицелл ПАВ не меняется вблизи $ККМ_2$, а в работе [226] показано, что степень гидратации мицелл снижается, так как изменение формы мицелл из сферической в эллипсоидальную сопровождается увеличением плотности упаковки ионов ПАВ в мицеллах, что, в свою очередь, сопровождается вытеснением воды из приповерхностного слоя мицелл.



1 – расчетная зависимость, ***2*** - экспериментальная зависимость

Рисунок 2.22 – Концентрационные зависимости объемной доли мицелл ДДС

Следовательно, экспериментально полученная концентрационная зависимость объемной доли ПАВ является, в определенной степени, кажущейся. Наблюдаемые изломы на этой зависимости обусловлены изменением формы мицелл при достижении $ККМ_2$ и, по-видимому, межмицеллярным взаимодействием при концентрациях ПАВ выше 200 мМ. Для определения фактора формы мицелл из экспериментальной концентрационной зависимости объемной доли ПАВ в области концентраций меньше $ККМ_2$, был определен закон изменения объемной доли ПАВ от концентрации и действие этого закона было распространено на весь концентрационный интервал.

Зависимость вязкости растворов, содержащих анизометричные мицеллы, от фактора формы и объемной доли ПАВ в растворе описывается уравнением Симха-Эйнштейна [224]:

$$\eta / \eta_0 = 1 + \alpha \cdot \varphi + \upsilon \cdot \varphi^2$$

где η - вязкость раствора, η_0 – вязкость жидкой дисперсионной среды; α – фактор формы; φ – объемная доля дисперсной фазы; ν - мера турбулентности, связанная с гидродинамическим взаимодействием частиц.

Используя это уравнение без учета гидродинамического взаимодействия, был рассчитан фактор формы, который связан с отношением полуосей эллипсоида вращения, P, уравнением, которое применимо для значений P от 1 до 20:

$$\alpha = 2{,}5 + 0{,}4075 \cdot (P-1)^{1{,}508}$$

Рассчитанные значения параметра P для чистых растворов ПАВ при концентрациях выше второй ККМ приведены в таблице 2.3. Данные, приведенные в таблице 2.3, показывают, что мицеллы ДДС растут с увеличением концентрации ПАВ в растворе даже в бессолевых средах. Так, если при концентрации 60 мМ, форма мицелл мало отличается от сферической, о чем свидетельствует фактор формы практически равным 2,5, то при концентрации ДДС 500 мМ фактор формы составляет 3,58.

Таблица 2.3 – Влияние концентрации ДДС на размерные характеристики мицелл ПАВ

[ДДС], мМ	Фактор формы, α	Отношение полуосей, P = b / a	Малая полуось, a, нм	Большая полуось, b, нм
60	2,52	1,13	1,7	1,9
70	2,66	1,54		2,6
150	2,67	1,56		2,7
250	2,86	1,92		3,3
500	3,58	2,91		4,9

Использование модели эллипсоида вращения для описания формы мицелл ДДС предполагает, что, в этом случае, радиус мицеллы соответствует малой полуоси, *a*, а большая полуось *b* – соответствует линейной длине мицеллы. Радиус мицеллы не может быть больше длины вытянутой алкильной цепи молекулы ПАВ, равной l_{max}, оцениваемой обычно по формуле $l_{max} = 1.5 + 1.265 \cdot n_c$, где n_c – число атомов углерода в алкильном фрагменте ПАВ.

Простой расчет по приведенной выше формуле дает значение длины малой полуоси для ДДС – 1,7 нм. Используя это значение, и значение отношения полуосей можно оценить значения длины большой полуоси, которые также представлены в таблице 2.3. Видно, что длина большой полуоси закономерно увеличивается с ростом концентрации ПАВ и

при концентрации ДДС 500 мМ большая полуось составляет почти 5 нм. Данные о влиянии мономера на фактор формы и отношение полуосей представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Влияние мольного соотношения М-МС/ДДС и концентрации ДДС на размерные характеристики мицелл ПАВ

[ДДС], мМ	Мольное соотношение [М-МС]/[ДДС]							
	0,5 ($ККМ_1$ = 4,5 мМ)		1 ($ККМ_1$ = 3,5 мМ)		2 ($ККМ_1$ = 3,0 мМ)		5 ($ККМ_1$ = 2,5 мМ)	
	α	**P**	α	**P**	α	**P**	α	**P**
3	–	–	–	–	–	–	2,5	1,0
5	–	–	2,5	1,0	2,5	1,0	2,5	1,0
7	2,5	1,0	2,5	1,0	2,5	1,0	2,5	1,0
10	2,5	1,0	2,5	1,0	2,5	1,0	3,3	2,6
15	–	–	2,5	1,0	2,5	1,0	6,5	5,5
20	–	–	2,6	1,4	3,0	2,1	10,2	8,0
30	–	–	2,7	1,6	7,7	6,4	18,6	12,5
40	–	–	3,2	2,4	14,7	10,5	–	–
50	2,5	1,0	4,8	4,2	–	–	–	–
70	2,5	1,0	14,0	10,2	53,9	***25,7***	28,0	16,5
150	7,1	6,0	190,0	***59,3***	147,6	***50,7***	–	–

Примечание − жирным курсивом в таблице выделены значения Р, находящиеся за пределами граничного условия уравнения Симха-Эйнштейна.

Из данных представленных в таблице 2.4 видно, что при фиксированном соотношении мономер/ПАВ мицеллы ДДС увеличиваются в размерах с ростом концентрации ПАВ. При этом двукратный недостаток мономера практически не оказывает влияния на размеры мицелл, вплоть до очень высоких концентраций ПАВ (150 мМ). Введение эквимольного количества мономера или его двукратного избытка приводит к тому, что уже при концентрации ДДС 20 мМ форма мицелл становится отличной от сферической. При пятикратном избытке мономера даже при концентрации ДДС 10 мМ мицеллы являются несферическими. Здесь необходимо отметить, что для концентрации ДДС 70 и 150 мМ и ряда мольных соотношения М-МС/ДДС фактор формы мицелл имеет очень

большие значения, а полученные значения отношения полуосей, оказываются за пределами граничного условия уравнения Симха – Эйнштейна. Можно полагать, что это связано со структурированным состоянием раствора, описанным в предыдущем подразделе.

Для получения дополнительной информации о размерах и форме мицелл ДДС в присутствии М-МС был использован метод малоуглового рассеяния нейтронов (**МУРН**), который, как известно, является наиболее прямым и надежным методом изучения геометрических характеристик мицелл и их изменения при внешних воздействиях. Использование МУРН позволяет получить достоверные результаты о форме и размере мицелл, изучить характер взаимодействия компонентов в исследуемой системе, пренебрегая изменением вязкости в ходе увеличения концентрации мономера. Помимо этого, в отличие от широко используемого метода рассеяния света при интерпретации результатов МУРН не требуется делать никаких предположений о параметрах вращательной диффузии мицелл и их эффективном радиусе.

Все виды рассеяния, в том числе и рассеяние нейтронов, определяются пространственными неоднородностями в структуре образца. Поэтому контраст между плотностью или рассеивающей способностью исследуемого объекта (ρ) и окружающей его среды (ρ_0) может заметно влиять на наблюдаемое рассеяние. При больших значениях контраста $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ (сильный контраст) частицы, их форма «видны» на фоне растворителя ясно, более «контрастно», при слабом контрасте ($\rho \sim \rho_0$) частицы «размываются» и основной вклад в разностную кривую вносит уже не столько форма, сколько неоднородности их строении. Для исследуемой системы наибольший контраст наблюдается при использовании в качестве растворителя дейтерированной воды (рисунок 2.23).

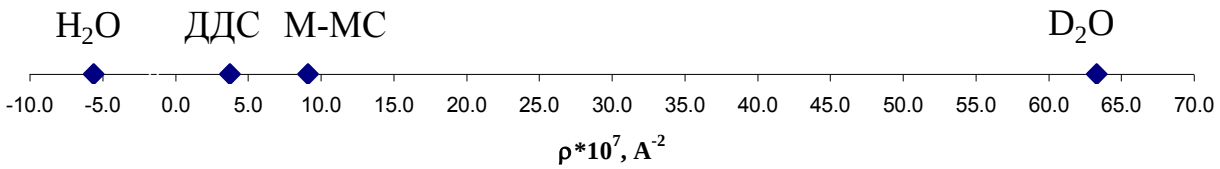
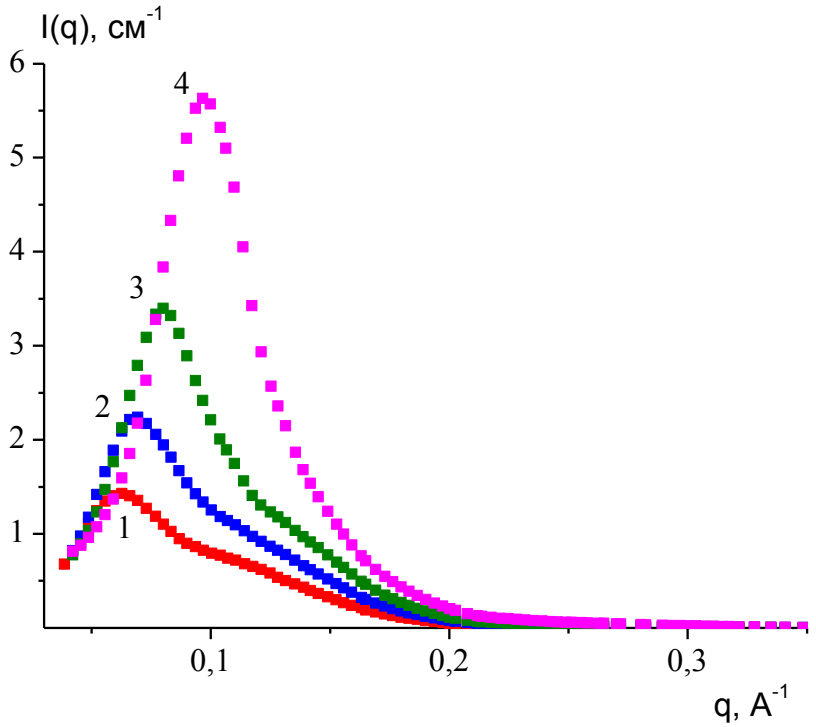


Рисунок 2.23 – Шкала плотностей рассеяния ПАВ, М-МС, H_2O и D_2O

Однако, как видно из рисунка 2.23, контрасты ДДС и мономера с D_2O различаются незначительно, поэтому их вклад в рассеяние будет сопоставимым и, по-видимому, размеры рассеивающих частиц, определенные на данном этапе, следует

соотносить с размерами ассоциатов ПАВ – мономер, а не с размерами чистых мицелл ДДС.

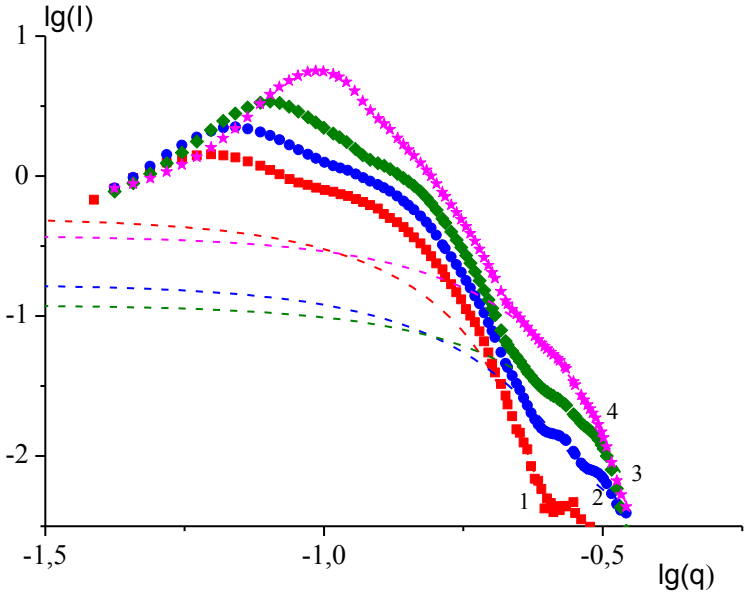
На рисунке 2.24 представлены зависимости интенсивности малоуглового нейтронного рассеяния от волнового вектора для растворов ДДС различной концентрации.



[ДДС], мМ: ***1*** – 70; ***2*** – 150; ***3*** – 250; ***4*** – 500

Рисунок 2.24 – Кривые малоуглового рассеяния мицеллярных растворов ДДС различной концентрации в D_2O

Из данных представленных на рисунке видно, что независимо от концентрации ПАВ кривые рассеяния характеризуются наличием структурного и форм-факторов. Наличие в кривых рассеяния одновременно и форм-фактора, и структурного фактора показывает, что наряду с «индивидуальными» мицеллами ДДС в растворе сосуществуют их агрегаты, имеющие упорядоченное строение. На рисунке 2.25 представлены исходные кривые рассеяния и выделенные из них форм-факторы.



[ДДС], мМ: ***1*** – 70; ***2*** – 150; ***3*** – 250; ***4*** – 500

Рисунок 2.25 - Кривые малоуглового рассеяния мицеллярных растворов ДДС различной концентрации с выделенными форм-факторами. Цвет кривой для форм-фактора соответствует цвету исходной кривой рассеяния

Кроме этого, как видно из рисунков 2.24 и 2.25, с увеличением концентрации ПАВ происходит сдвиг пика в область более высоких значений q, что говорит об уменьшении расстояния между мицеллами ($q_{max} \sim \frac{2\pi}{d}$, где d – расстояние между мицеллами). Постепенный рост значений q_{max} с увеличением концентрации ДДС (рисунок 2.26) свидетельствует о плавном характере выше описанных изменений. Обращает на себя внимание тот факт, что при концентрациях ДДС выше 250 мМ на полученных зависимостях наблюдается незначительный излом, после которого тенденция в изменении q_{max} и d усиливаются. Здесь также можно отметить, что это находится в очень хорошем соответствии с данными, полученными другими методами (рисунки 2.9-2.11).

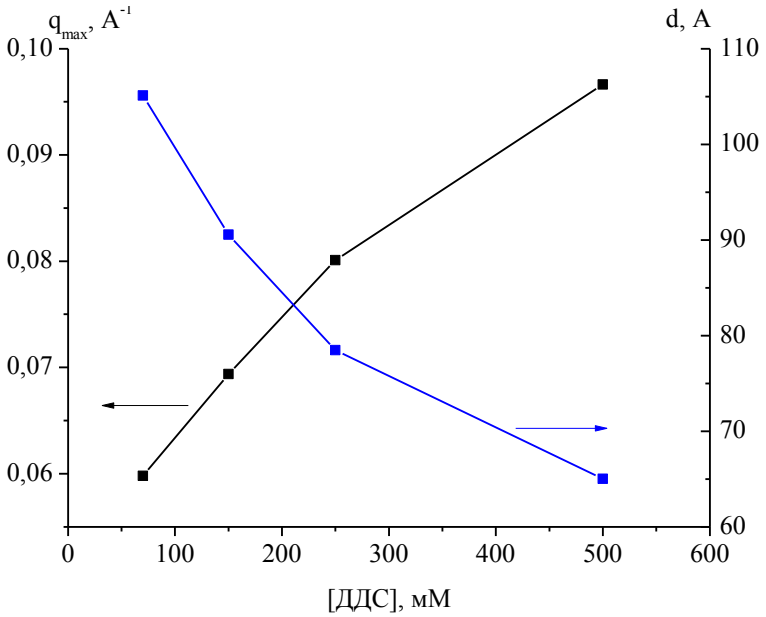
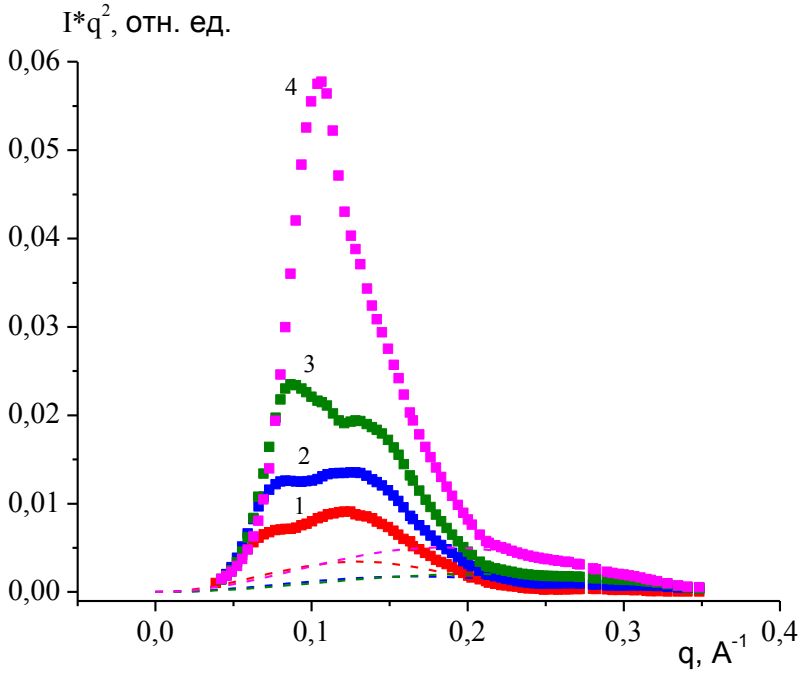


Рисунок 2.26 – Положение структурного пика кривых МУРН и расстояние между мицеллами ДДС от концентрации раствора ПАВ.

Анализ кривых рассеяния, представленных на рисунке 2.25 в координатах Кратки (рисунок 2.27) показывает, что количество «индивидуальных» мицелл незначительно и практически весь ПАВ находится в агрегированном состоянии.



[ДДС], мМ: ***1*** – 70; ***2*** – 150; ***3*** – 250; ***4*** – 500

Рисунок 2.27 - Кривые малоуглового рассеяния мицеллярных растворов ДДС различной концентрации в координатах Кратки. Цвет кривой для форм-фактора соответствует цвету исходной кривой рассеяния

Интерференционные пики были проанализированы с использованием программы PEAK (рисунок 2.28). Полученные результаты показывают, что большой период структуры (расстояние между мицеллами) закономерно уменьшается при увеличении концентрации, и значения большого полупериода хорошо согласуются с расстояниями, рассчитанными из соотношения $q_{max}=2\pi/d$ (рисунок 2.26). При этом для всех концентраций ПАВ, их агрегаты характеризуются "кристаллическим" характером упаковки, то есть более совершенным, чем плотная упаковка в жидкости. Более того, размер этих агрегатов не зависит от концентрации ПАВ, о чем свидетельствует неизменность размера области когерентного рассеяния.

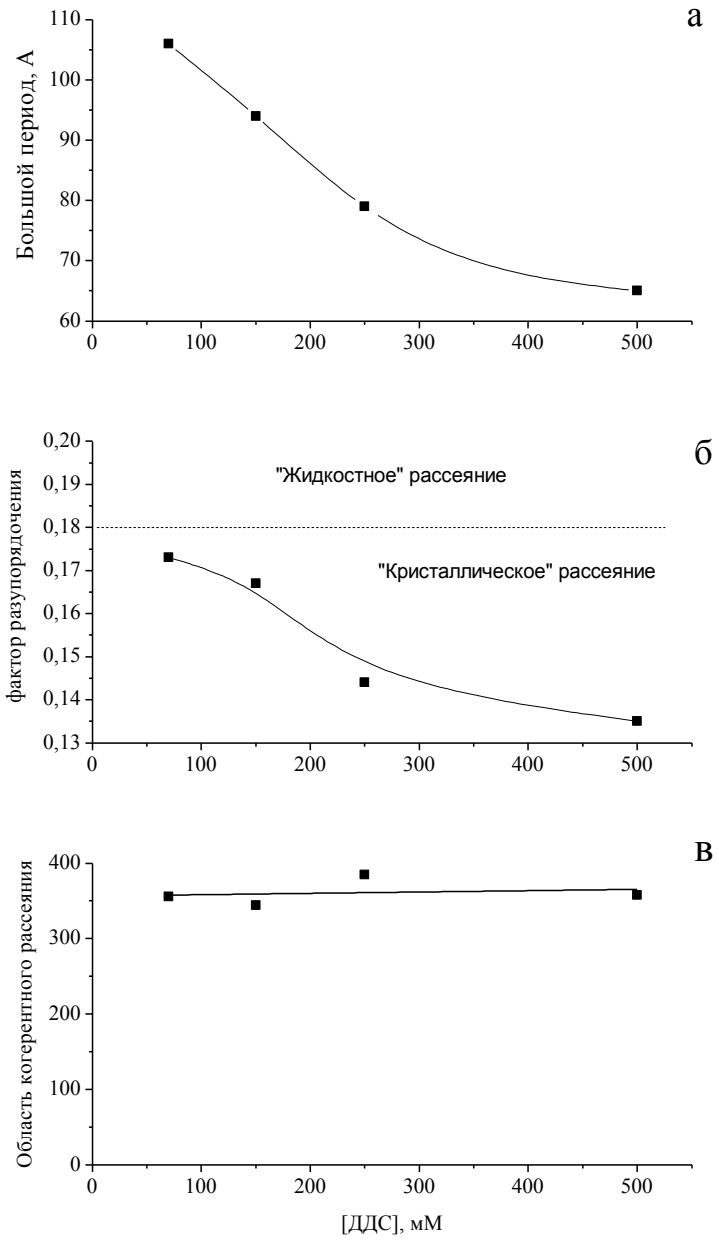


Рисунок 2.28 – Зависимость большого периода (а), фактор разупорядочения (б) и размера области когерентного рассеяния (с) от концентрации ПАВ

Форма индивидуальных мицелл ДДС и их срезы были восстановлены с использованием программы DAMMIF с последующим усреднением программой DAMAVER (рисунок 2.29).

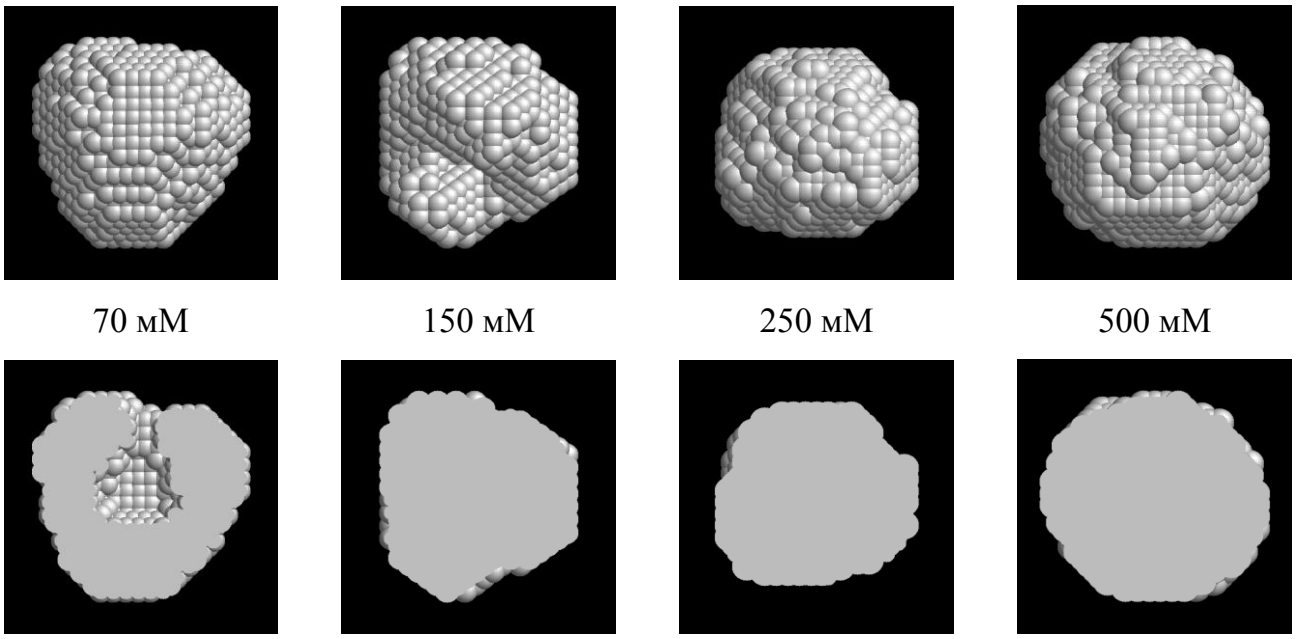


Рисунок 2.29 – Восстановленная форма мицелл ДДС и их срезы в растворах различной концентрации

Данные анализа формы частиц показывают (рисунок 2.29), что восстановленная форма частиц (мицелл ПАВ) близка к сферической и их размеры мало отличаются в зависимости от концентрации. Однако из срезов этих частиц видно, что их внутренняя структура отличается. Как следует из рисунка 2.30, увеличение концентрации ДДС с 70 мМ до 250 мМ сопровождается уменьшением таких параметров, как исключенный объем (рисунок 2.30а), максимальный диаметр (рисунок 2.30б) и среднеквадратичный радиус инерции (рисунок 2.30в). Дальнейшее увеличение концентрации ДДС до 500 мМ приводит к незначительному возрастанию этих параметров. Уменьшение среднеквадратичного радиуса инерции, исключенного объема и максимального диаметра с ростом концентрации, свидетельствует о том, что мицеллы становятся более плотными, что согласуется с приведенные на рисунке 2.29 срезами этих частиц. На первый взгляд, полученные результаты кажутся неожиданными, так как из литературы известно, что в области концентраций ПАВ выше $ККМ_2$, увеличение концентрации ПАВ в растворе приводит к росту мицелл. Однако, как описано в [227] в зависимости от условий процесса трансформация сферических мицелл в эллипсоидальные может проходить через стадию формирования глобулярных мицелл.

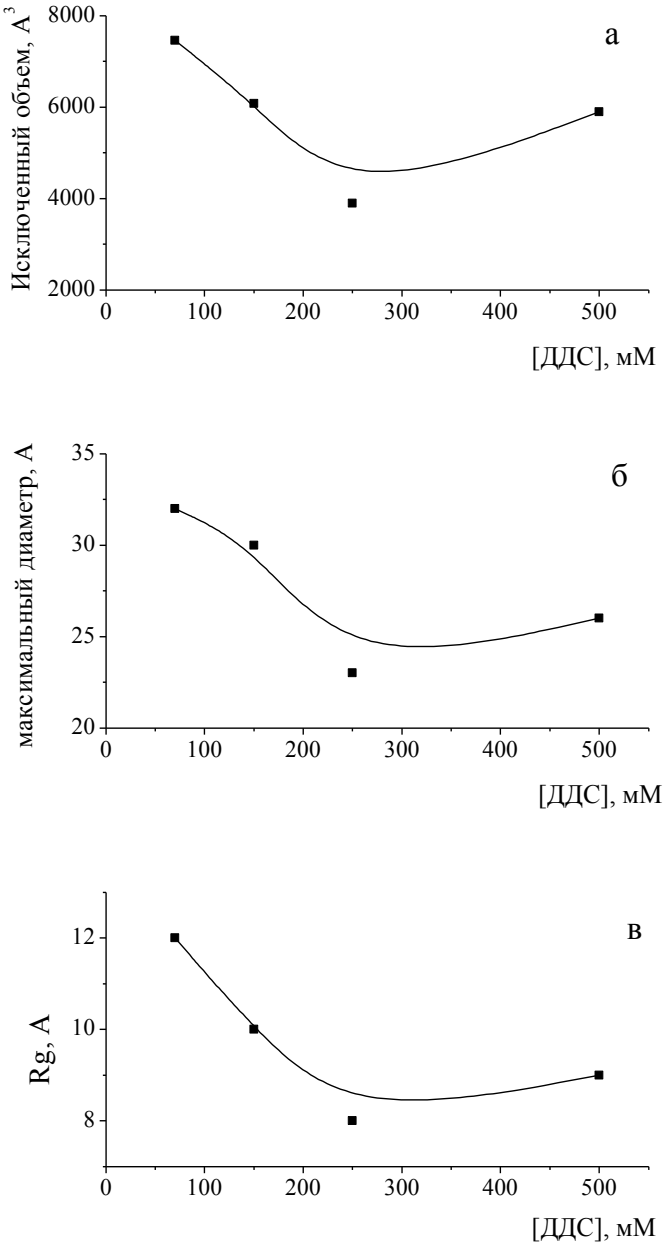


Рисунок 2.30 – Зависимость исключенного объема (а), максимального диаметра (б) и среднеквадратичного радиуса инерции (с) от концентрации ПАВ

Поэтому можно предположить, что переход сферическая мицелла – глобулярная мицелла сопровождается уменьшением обозначенных выше параметров.

Введение мономера в растворы ДДС (рисунок 2.31а – 2.31г) приводит к заметным изменениям кривых рассеяния, по сравнению с кривыми рассеяния в растворах ПАВ без мономера (рисунок 2.24). До эквимольного соотношения [М-МС]/[ДДС] для всех концентраций ДДС на кривых МУРН (кривые 1 - 3), также как и в растворах чистых ПАВ, присутствует интерференционный пик. С увеличением концентрации мономера

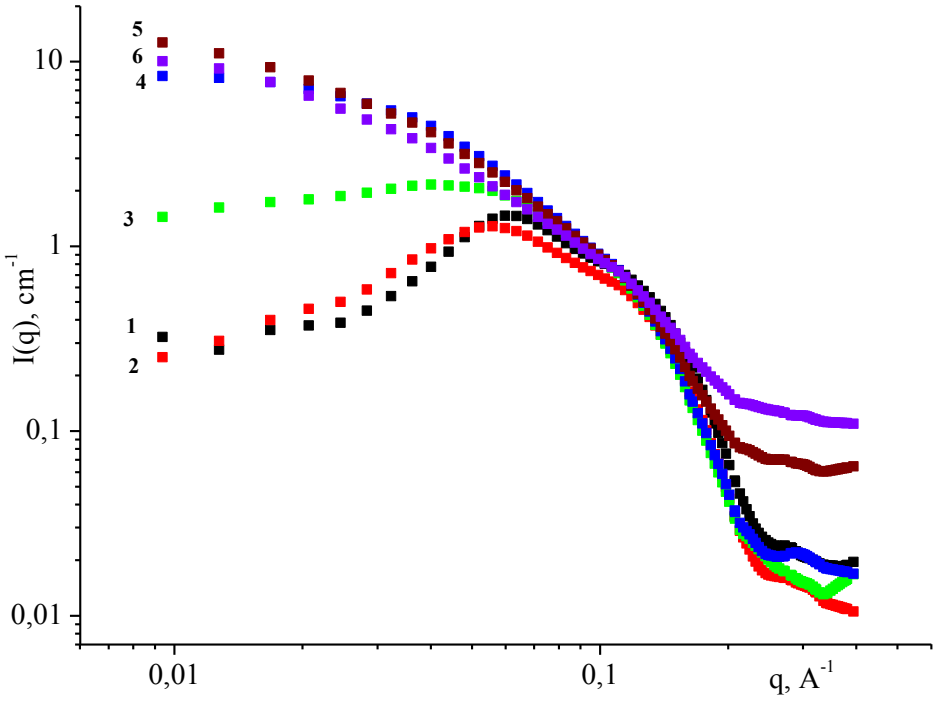
происходит постепенное уширение пика и его сдвиг в сторону меньших значений волнового вектора *q*, что указывает на увеличение среднего расстояния между мицеллами (таблица 2.5).

В тоже время более тщательный анализ приведенных кривых рассеяния позволяет сделать более интересные выводы. Поскольку интерференционный пик на кривых рассеяния соответствует существованию мицелл ПАВ в агрегированном состоянии, то его исчезновение с введением мономера в растворы ПАВ свидетельствует о том, что сорбция мономера на поверхности этих агрегатов приводит к нейтрализации их заряда. В результате при достижении эквимольного соотношения мономер/ПАВ и с дальнейшим введением мольного избытка мономера, по-видимому, происходит их перезарядка и разрушение. Все это однозначно доказывает, что введение мономера в мицеллярные растворы ПАВ вызывает в них существенные структурные изменения.

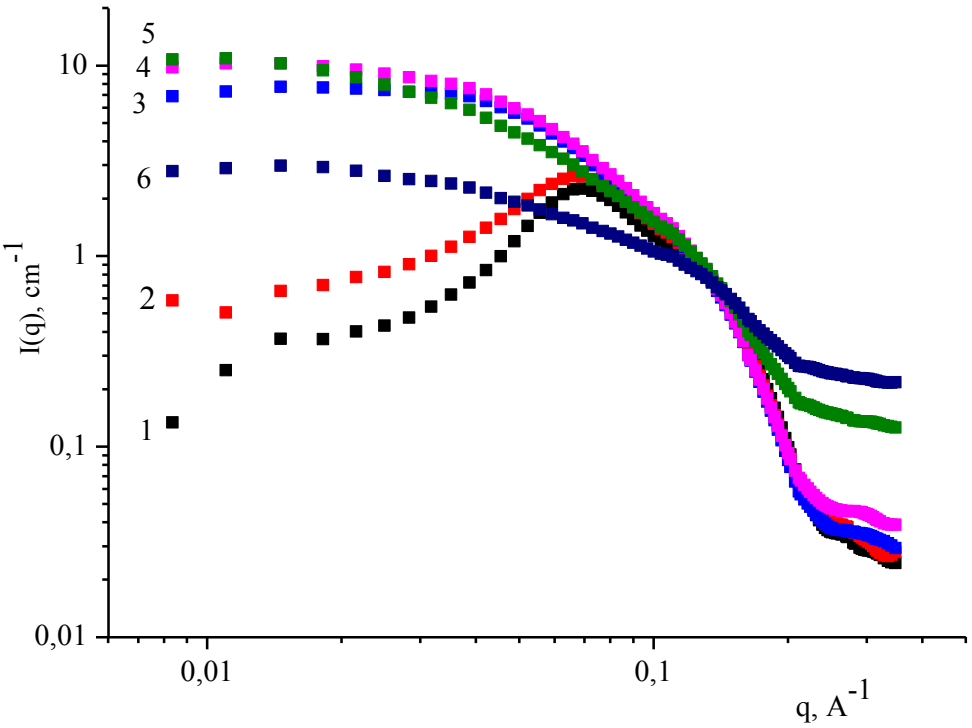
Обращает на себя внимание также тот факт, что для первой концентрации ПАВ (70 мМ) введение даже десятикратного избытка мономера (как максимально изученного) не приводит к качественному изменению кривых рассеяния ($1 \leq$ [М-МС]/[ДДС] ≤ 10), что позволяет предположить, что дальнейшего изменения в размерах мицелл не наблюдается. Для более концентрированных растворов ДДС (150 мМ, 250 мМ и 500 мМ) введение избытка мономера (десятикратного для 150 мМ, пятикратного для 250 мМ ДДС и трехкратного для 500 мМ ДДС) сопровождается уменьшением интенсивности рассеяния при значениях $q_{\to 0}$.

Таблица 2.5 – Влияние мольного соотношения мономер/ПАВ на положение корреляционного пика и расстояние между ассоциатами мономер/ПАВ

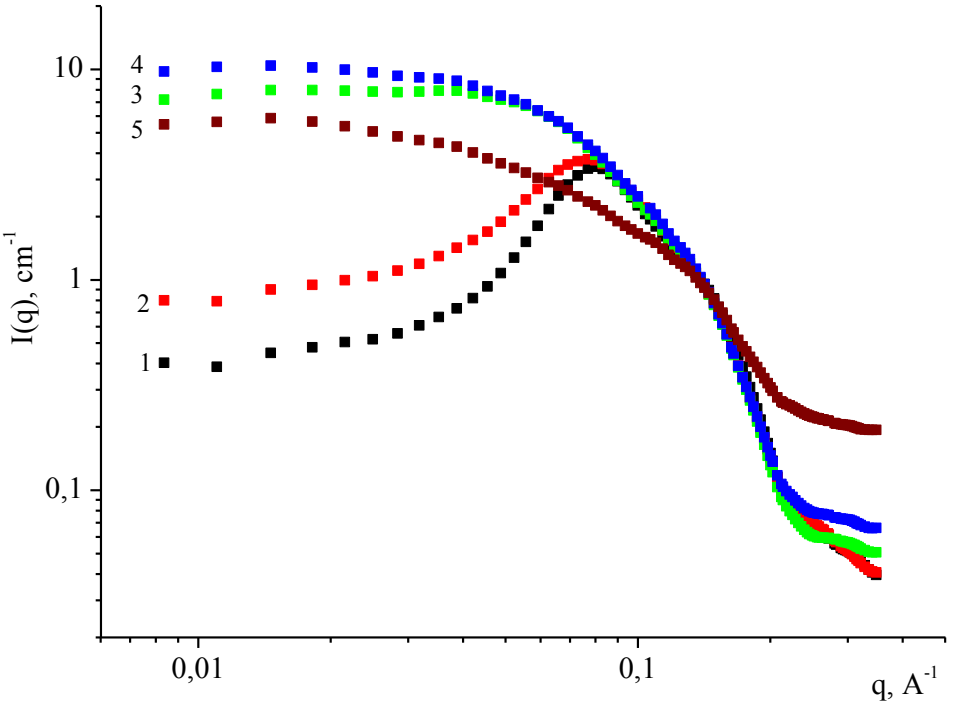
[ДДС], мМ	[М-МС], мМ	q_{max}, A^{-1}	d, A
70	7	0.05568	113
70	35	0.03868	162
150	15	0.06607	95
150	75	0.01475	426
250	25	0.07695	82
250	125	0.01475	426
500	50	0.09446	67


5
6
4
3
1
2
10
1
0,1
0,01
I(q), cm-1
0,01
0,1
q, A-1

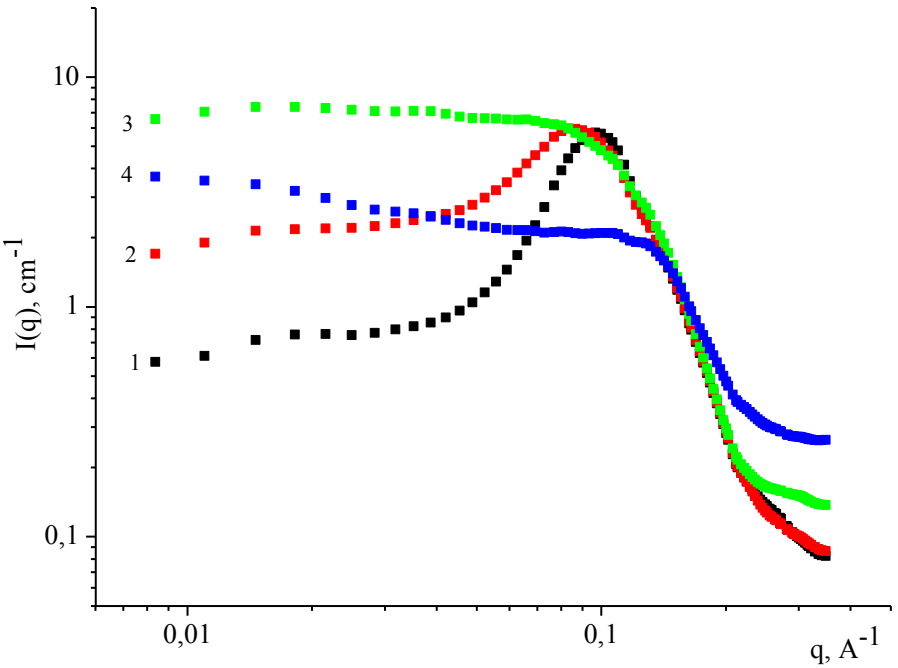
а)


5
4
3
6
2
1
10
1
0,1
0,01
I(q), cm-1
0,01
0,1
q, A-1

б)



в)

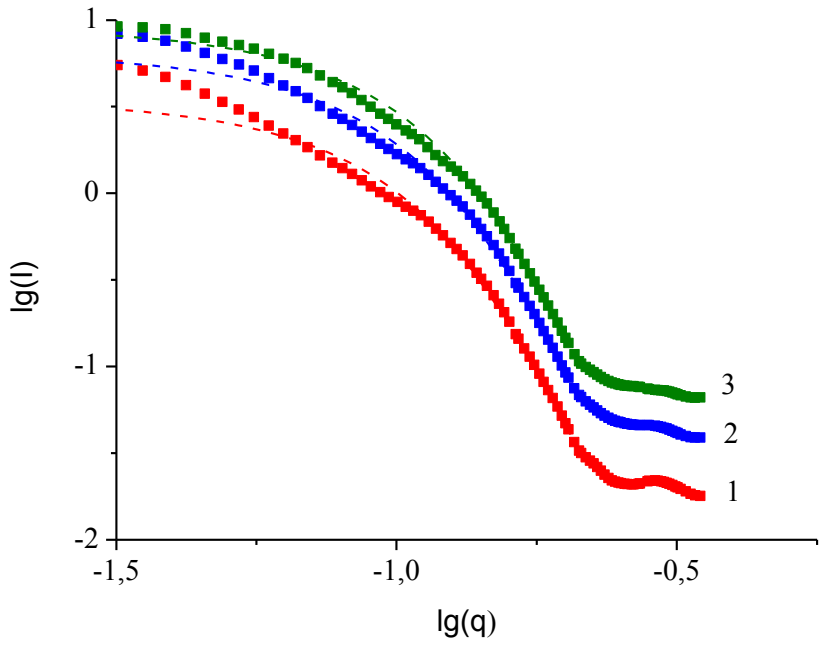


г)

Концентрация ДДС: а) 70мМ; б) 150 мМ; в) 250 мМ; г) 500 мМ*.
[М-МС]/[ДДС]: **1** – 0; **2** – 0,1; **3*** – 0,2; **4** – 1; **5** – 5; **6** – 10.
*Для концентрации ДДС 500 мМ, кривые 3 и 4 соответствуют [М-МС]/[ДДС]=1 и 3.
Рисунок 2.31 – Кривые малоуглового нейтронного рассеяния системы мономер/ДДС.

Уменьшение I_0 может быть связано с заметным снижением содержания воды в указанных смесях мономер/ПАВ и уменьшением из-за этого полярности среды, что, в свою очередь, во-первых, подавляет ионизацию мономера, а во-вторых, уменьшает числа агрегации мицелл ПАВ (мицеллярную молекулярную массу).

Кривые рассеяния, соответствующие эквимольным смесям мономер/ПАВ для концентраций ДДС 70 мМ, 150 мМ и 250 мМ, были обработаны с использованием программ DAMMIF и DAMAVER для восстановления формы частиц. На рисунке 2.32 представлены кривые рассеяния с выделенным форм-фактором для указанных выше смесей.



[ДДС], мМ: ***1*** – 70; ***2*** – 150; ***3*** – 250;

Рисунок 2.32 - Кривые малоуглового рассеяния эквимольных смесей М-МС/ПАВ с выделенными форм-факторами. Цвет кривой для форм-фактора соответствует цвету исходной кривой рассеяния

Восстановленные формы частиц для эквимольных смесей мономер/ПАВ (рисунок 2.33) существенно отличаются от формы «индивидуальных» мицелл (рисунок 2.29). Видно, что в присутствии мономера изменяется форма частиц, она становится глобулярной, что особенно четко видно для концентрации ДДС 70 мМ. На рисунке 2.34 представлены зависимости исключенного объема, максимального диаметра и среднеквадратичного радиуса инерции частиц для эквимольных смесей мономер/ПАВ.

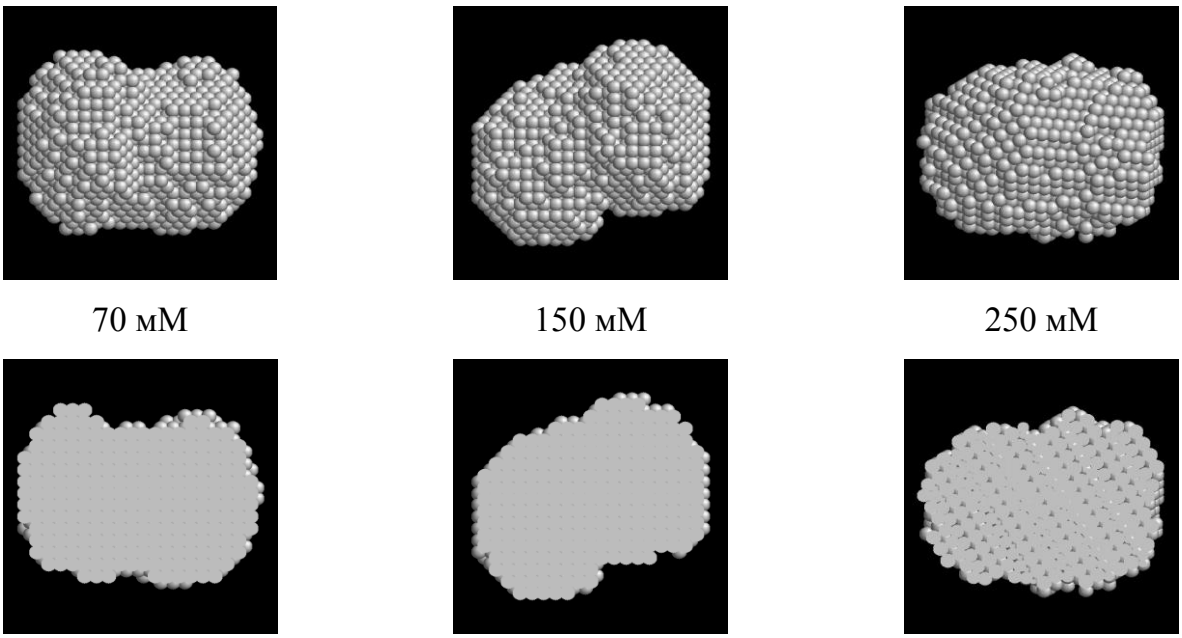


Рисунок 2.33 – Восстановленная форма ассоциатов М-МС-ПАВ и их срезы в эквимольных смесях мономер/ПАВ

Из данных, представленных на рисунке 2.34 видно, что в присутствии эквимольного количества мономера максимальный диаметр рассеивающих частиц и их среднеквадратичный радиус увеличиваются. Однако это увеличение незначительно. Более заметно изменяется исключенный объем, он увеличивается на порядок по сравнению с исходными мицеллами ДДС. Более этого все указанные параметры не зависят от концентрации ДДС. Для обсуждения полученных данных важно отметить следующее: данные ЭПР-спектроскопии спинового зонда показывают, что мономер не встраивается в мицеллы, а формирует адсорбционный слой на их поверхности; углеводородное ядро мицеллы ДДС не содержит воды, а его полярность близка к полярности алканов; степень связывания катионов мономера с поверхностью мицелл высока; сорбция мономера на поверхности мицелл сопровождается вытеснением воды из приповерхностного слоя мицелл. По совокупности этих фактов можно считать, что ассоциат мономер/ДДС является непротекаемым для растворителя, поэтому увеличение исключенного объема свидетельствует об увеличении размеров ассоциатов. Однако сорбция мономера на поверхности мицелл вызывает их трансформацию в глобулы, которые, очевидно, более плотные. По-видимому, эти два процесса частично компенсируют друг друга и, как результат, наблюдаемое увеличение размеров незначительно.

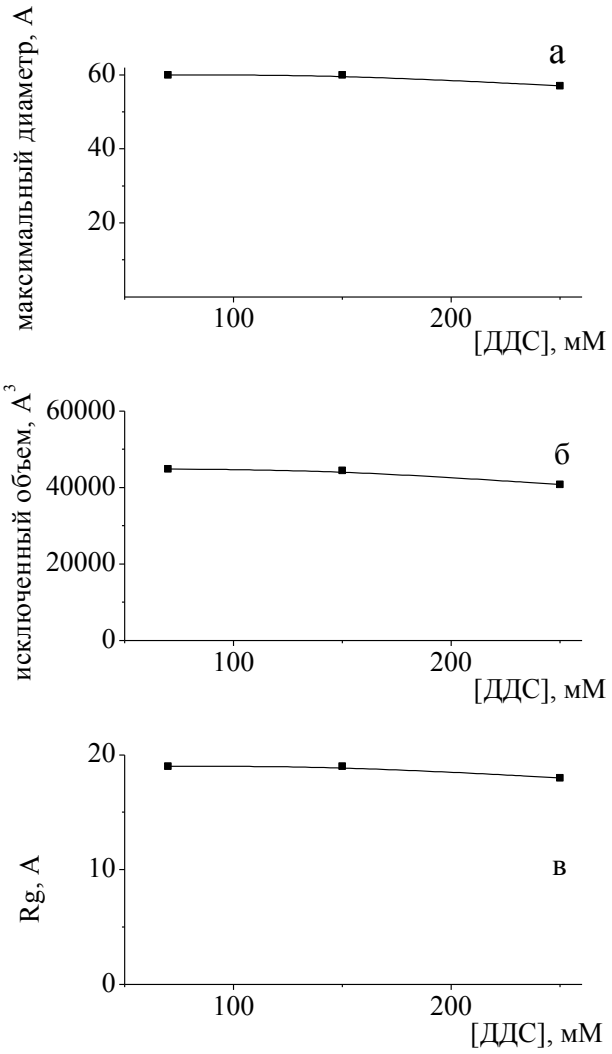


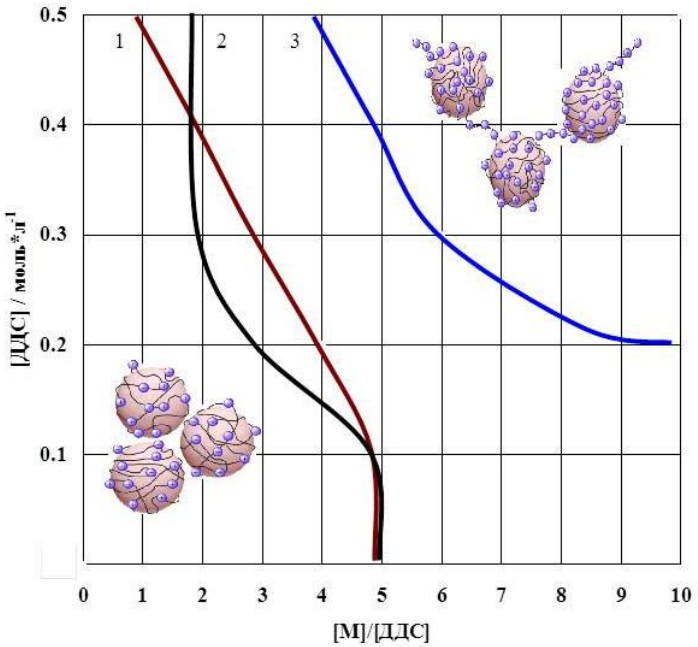
Рисунок 2.34 – Зависимость максимального диаметра (а), исключенного объема (б) и среднеквадратичного радиуса инерции (с) от концентрации ПАВ для эквимольных смесей М-МС/ДДС

Полученные данные хорошо согласуются с данными по вискозиметрии. Учитывая существование в растворе агрегированной формы мицелл и ее изменения при введении мольного избытка мономера, становятся понятными значения отношения полуосей, Р, выходящие за рамки граничного условия уравнения Симха - Эйнштейна (таблица 2.4) и уменьшение этого отношения при пятикратном мольном избытке мономера. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с данными, полученными методом ЭПР – спектроскопии и подтверждают, что в результате электростатического взаимодействия компонентов реакционной среды катионы мономера сорбируются на поверхности мицелл, вызывая рост плотности упаковки ионов ПАВ в мицеллах и изменение их размеров. По совокупности полученных результатов при изучении взаимодействия ионогенных мономеров с мицеллами противоложно заряженных ПАВ

наиболее перспективными условиями для реализации матричного механизма полимеризации являются 0,5 ≤ [М-МС]/[ДДС] ≤ 2 и концентрации 70 мМ ≤ [ДДС] ≤ 250 мМ.

2.4 Закономерности полимеризации ионогенных мономеров в мицеллярных растворах противоположно заряженных ПАВ

Полимеризация исследуемых мономеров в мицеллярных растворах ДДС, в зависимости от соотношения [М]/[ПАВ] в реакционной среде, сопровождается формированием продуктов полимеризации, которые могут быть как растворимыми, так и нерастворимыми в воде и в водно-солевых растворах умеренной концентрации (рисунок 2.35).



1 – М-МС, 2 – М-ЭБ, 3 – М-БХ

Рисунок 2.35 - Области образования растворимых и нерастворимых продуктов полимеризации в присутствии инициатора трет.-бутилпероксипропанола-2 в зависимости от условий синтеза (концентраций ДДС и соотношений [М]/[ДДС]). Области ниже кривых соответствуют образованию нерастворимых продуктов полимеризации, выше кривых получен однофазный полимеризационный продукт. Строение частиц изображено схематически.

Так, например, в результате полимеризации М-ЭБ в растворе ДДС с концентрацией 0,1 моль/л и соотношениях 1 ≤ [М-ЭБ]/[ДДС] ≤ 5 формируется нерастворимый продукт полимеризации, представляющие собой, как будет показано ниже, комплекс полиэлектролит - ПАВ.

Можно предположить, что в этих условиях избыточная часть мономера образует полимерные звенья, лиофилизирующей способности которых не хватает, чтобы удержать образующийся комплекс в растворе. Очевидно, что в этом случае состав комплекса должен быть идентичен соотношению мономер – ПАВ.

Другой возможной причиной формирования гетерогенных продуктов полимеризации может быть явление диспропорционирования реакционной среды, которое, как известно, является характерной особенностью комплексов полиэлектролит – ПАВ. Иными словами, в реакционной среде происходит формирование полиэлектролита по свободнорадикальному механизму, а сформированный полиэлектролит взаимодействует с ПАВ с образованием комплекса. Возникает вопрос о механизме формирования нерастворимого комплекса.

Данные элементного анализа (таблица 2.6) показывают, что независимо от соотношения М-ЭБ/ДДС осадок представляет собой стехиометричный комплекс полиэлектролит - ПАВ. Следовательно, в случае эквимольного соотношения реагентов ([М]/[ДДС] = 0,1/0,1 = 1), весь мономер, введенный в реакционную систему, оказывается связанным в комплекс. В условиях избытка мономера, т.е. при соотношениях мономер – ДДС от 2:1 до 5:1 из избыточной части мономера формируется «свободный» ПЭ, т.е. ПЭ, который не связан с ПАВ, а продукт полимеризации представляет собой гетерофазную систему – осадок-надосадочная фаза (супернатант). Очевидно, что «свободный» ПЭ формируется по свободнорадикальному механизму.

С нашей точки зрения, полученные данные объясняются различиями в скорости полимеризации мономера в растворе (v_1) и мономера локализованного на поверхности мицелл (v_2). Можно предположить, в условиях эксперимента v_2 оказывается больше v_1 и рост макромолекулы на поверхности мицеллы прекращается из-за линейного обрыва. В подтверждение этого механизма следует также отметить, что при наблюдении за полимеризацией (визуально) скорость полимеризации заметно выше для эквимольной смеси мономер – ПАВ и уменьшается с увеличением соотношения мономер – ПАВ.

Таблица 2.6 - Данные элементного анализа и состав нерастворимых комплексов, полученных при полимеризации М-ЭБ в мицеллярных растворах ДДС

[ДДС], моль/л	[М], моль/л	[М-ЭБ]/[ДДС]	Содержание N, % мол.*	Содержание S, % мол.	Состав комплекса, N/S
0,1	0,1	1	0,2	0,2	1,0
	0,2	2	0,2	0,2	1,0
	0,3	3	0,2	0,2	1,0
	0,4	4	0,2	0,2	1,0
	0,5	5	0,2	0,2	1,0
0,2	0,4	2	0,2	0,2	1,0
	0,6	3	0,2	0,2	1,0
0,3	0,3	1	0,2	0,2	1,0
	0,6	2	0,2	0,2	1,0
0,4	0,4	1	0,2	0,2	1,0
	0,8	2	0,2	0,2	1,0
0,5	0,5	1	0,2	0,2	1,0

Примечание - в стехиометричном комплексе теоретическое содержание азота равно теоретическому содержанию серы и составляет 0,2 % мол.

В доказательство этого предположения можно привести следующие данные:

- молекулярная масса полимера, полученного при эквимольном соотношении мономер – ПАВ и концентрации ПАВ 0,2 М составляет $3{,}67 \cdot 10^6$; молекулярная масса полимера, полученного при двукратном избытке мономера и концентрации ПАВ 0,2 М, составляет $3{,}61 \cdot 10^6$.

- тот факт, что полимеризация протекает одновременно, в растворе и на поверхности мицелл подтверждается также тем, что, если бы формирование комплекса происходило в результате диспропорционирования, то молекулярные массы полимеров, выделенных из надосадочной жидкости и из комплекса, были бы сопоставимы. Поскольку, гомогенные продукты полимеризации, например, полученные при концентрации ДДС 0,1 моль/л и десятикратном избытке мономера, со временем диспропорционируют (однако здесь необходимо отметить, что на это требуется более года), то это позволило нам проверить сделанное предположение. Нами была оценена молекулярная масса полиэлектролитов, выделенных из двух фракций этого образца.

Среднемассовая молекулярная масса полиэлектролита, выделенного из комплекса, составляет $6{,}03 \cdot 10^6$, а среднемассовая молекулярная масса полиэлектролита, выделенного из надосадочной части, составляет $7{,}44 \cdot 10^6$. С учетом погрешности в определении молекулярных масс методом светорассеяния, которая составляет 10 – 15 %, понятно, что молекулярные массы практически равны.

Образование растворимых продуктов полимеризации наблюдается только в избытке мономеров и обусловлено, вероятно, избыточным (по сравнению с мицеллами ПАВ) заряженным полимером, входящим в состав комплексов ПЭ-ПАВ и стабилизирующим частицы комплекса в растворе. Лиофилизирующая способность ПЭ зависит от их гидрофильно-липофильного баланса и падает в ряду М-МС>М-ЭБ>>М-БХ. Поэтому не удивительно, что избыток мономера, обеспечивающий растворимость продуктов полимеризации в растворе, максимален для М-БХ во всем диапазоне изученных концентраций ПАВ.

Однако, обращает на себя внимание тот факт, что как области формирования растворимых и нерастворимых продуктов полимеризации, так и молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров (как будет показано в следующем подразделе) существенно зависят от природы используемого инициатора. Как следует из данных рисунка 2.36, нерастворимые продукты полимеризации М-МС в мицеллярных растворах ДДС в присутствии 2,2’–азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида формируются вплоть до трехкратного избытка мономера. Возможных причин наблюдаемого явления множество. Среди них – особенности полимеризации ионогенных мономеров, в частности сильная зависимость кинетических констант, скорости полимеризации от концентрационного режима, полярности растворителя, добавок электролитов и пр., способность четвертичных аммониевых соединений активировать распад пероксидных инициаторов, совершенно различные схемы распада инициаторов. Перечень можно продолжить, но так или иначе без детальных кинетических исследований дать исчерпывающее объяснение невозможно.

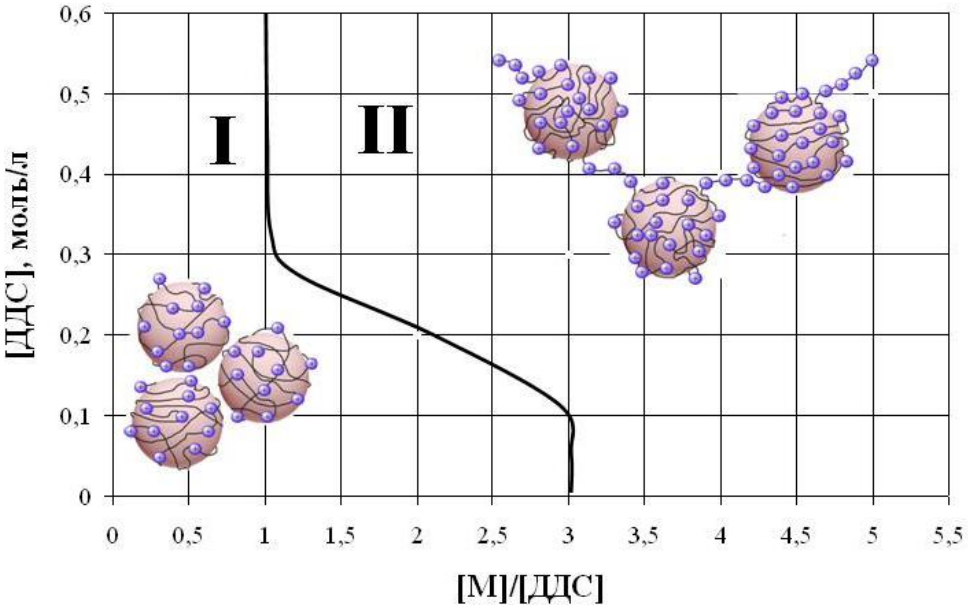


Рисунок 2.36 – Область образования нерастворимых и водорастворимых продуктов полимеризации М-МС в мицеллярных растворах ДДС в присутствии 2,2'–азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида в зависимости от условий синтеза (концентраций ДДС и соотношений [М]/[ДДС]). Области ниже кривых соответствуют образованию нерастворимых продуктов полимеризации, выше кривых получен однофазный полимеризационный продукт. Строение частиц изображено схематически.

Как видно из рисунка 2.35 и таблиц 2.6 и 2.7, гидрофобность мономера оказывает заметное влияние не только на области существования растворимых и нерастворимых комплексов, но и на их состав.

Таблица 2.7 - Данные элементного анализа и состав нерастворимых комплексов, полученных при полимеризации М-БХ в мицеллярных растворах ДДС

[ДДС], моль/л	[М], моль/л	[М-БХ]/[ДДС]	Содержание N, % мол.*	Содержание S, % мол.	Состав комплекса, N/S
0.2	0.8	4	0.2	0.1	2.0
0.2	1.4	7	0.3	0.1	3.0
0.3	1.2	4	0.2	0.1	2.0
0.3	1.5	5	0.3	0.1	3.0
0.5	0.5	1	0.2	0.3	0.4
0.5	1.5	3	0.3	0.1	3.0

Примечание - в стехиометричном комплексе теоретическое содержание азота равно теоретическому содержанию серы и составляет 0,2 % мол.

Из данных представленных в таблице 2.7 видно, что, нерастворимые комплексы М-БХ/ДДС являются неэквимольными по составу. Более того, состав комплекса меняется в зависимости от соотношения [М-БХ]/[ПАВ]. Так, при соотношении [М-БХ]/[ПАВ]=1, состав комплекса близок к эквимольному, но незначительно обогащен ДДС, что может быть вызвано высокой гидрофобностью и низкой лиофилизирующей способностью полимера. Увеличение соотношения вплоть до семикратного избытка мономера приводит к формированию комплекса, заметно обогащенного ПЭ. По-видимому, это также связано с высокой гидрофобностью образующегося полимера, склонного к самоассоциации по гидрофобным фрагментам.

С увеличением концентрации ПАВ, область составов, отвечающих образованию нерастворимых продуктов полимеризации, сужается для всех изученных мономеров. Можно полагать, что это вызвано общим ростом концентрации реагентов, приводящим к росту вязкости в системе (см. типичную зависимость вязкости смеси М-МС с ДДС приведенную на рисунке 2.18, зависимость 3), которая дополнительно увеличивается в процессе полимеризации, и возникающим из-за этого диффузионным ограничениям. Формирующийся в этих условиях растворимый комплекс может представлять своеобразный блок-сополимер, в котором фрагменты, выросшие под контролем мицелл, чередуются с фрагментами, образовавшимися в растворе.

Уменьшение длины алкильного фрагмента ПАВ (C_n) приводит к увеличению области существования растворимых продуктов полимеризации (рисунок 2.37). Так, если в растворе ДДС при его концентрации 0,2 моль/л формирование нерастворимых комплексов наблюдается до трехкратного избытка М-МС, то в растворе ОС той же концентрации только при эквимольном соотношении компонентов образуется нерастворимый продукт полимеризации.

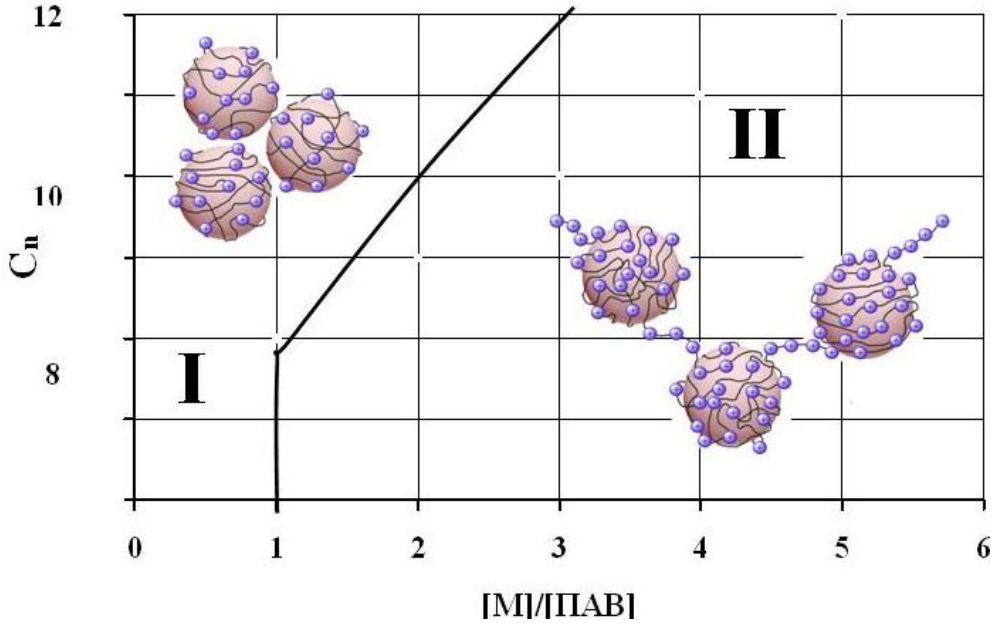


Рисунок 2.37 – Влияние длины алкильного фрагмента ПАВ на область образования нерастворимых и водорастворимых продуктов полимеризации М-МС в мицеллярных растворах алкилсульфатов натрия в присутствии 2,2'–азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида в зависимости от условий синтеза (длина алкильного фрагмента ПАВ и соотношения [М]/[ПАВ]). Области ниже кривых соответствуют образованию нерастворимых продуктов полимеризации, выше кривых получен однофазный полимеризационный продукт. Строение частиц изображено схематически.

Переходя к рассмотрению возможного механизма формирования растворимых и нерастворимых продуктов полимеризации, необходимо рассмотреть начальное состояние реакционной среды (рисунок 2.38). Исходный раствор, содержащий ПАВ ([ПАВ] > ККМ) и мономер, состоит из мицелл ПАВ, молекулярно растворенного ПАВ, противоионов ПАВ, катионов и анионов мономера. Количество любого из компонентов определяется концентрациями ПАВ и мономера, значением ККМ ПАВ, степенью связывания противоинов ПАВ с мицеллами. Более того, рассматриваемая система является равновесной, т.е. в растворе существует равновесие между ПАВ в молекулярном и мицеллярном состоянии, между катионами мономера и противоионами ПАВ, находящимися в ассоциированном состоянии с мицеллой и в «свободном» состоянии в растворе. Кроме этого, мицеллы ПАВ являются образованиями динамичными, т.е. в растворе мицеллы постоянно распадаются и образуются, скорость этого процесса определяется временем релаксации (τ_2), которое зависит от природы ПАВ и его концентрации.

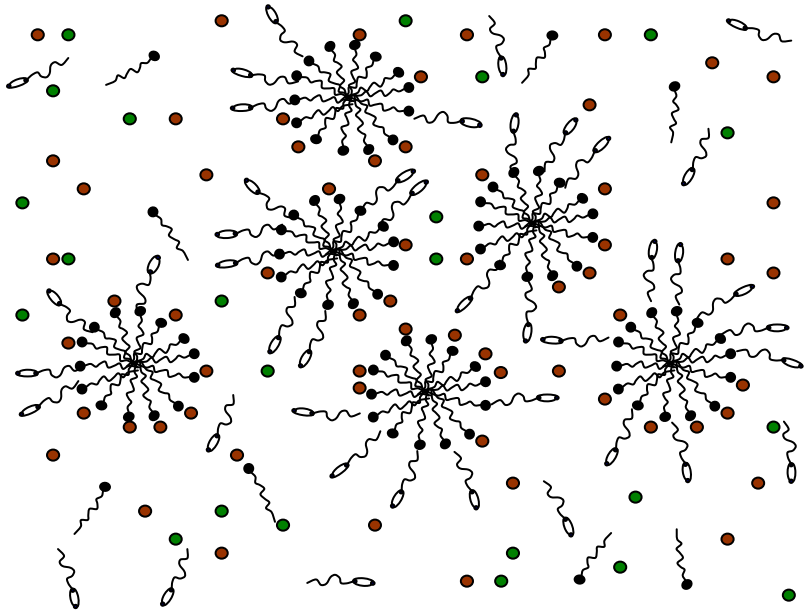


Рисунок 2.38 – Схематическое изображение начального состояния реакционной системы

противоионы мономера, противоионы ПАВ,

катионы мономера, анионы ПАВ.

Рассматривать полимеризацию в такой системе необходимо, только вводя понятие стационарного состояния, т.е. такого состояния реакционной системы, когда в ней отсутствуют какие-либо изменения во времени. Иными словами, в ней отсутствует динамический обмен между ПАВ в молекулярной и мицеллярной формах, между катионами мономера, находящимися в растворе и в адсорбированном состоянии на поверхности мицелл. При этом мицеллы ПАВ существуют постоянно и их размер, задаваемый условиями синтеза, неизменен.

Инициирование полимеризации *водорастворимым* инициатором в такой системе приводит к тому, что рост полимерных цепей может осуществляться как на поверхности мицелл ПАВ за счет мономера, адсорбированного на них, так и в растворе за счет мономера, находящегося в «свободном» состоянии. Рост этих двух типов полимерных цепей может осуществляться независимо друг от друга, по-крайней мере, на начальных этапах полимеризации.

В условиях мольного недостатка мономера или эквимольного соотношения компонентов, доля мономера, находящегося в растворе, равна нулю (недостаток мономера) или очень мала (эквимольное соотношение), так как степень связывания органических противоионов с мицеллами ПАВ, как правило, высока и составляет примерно 80 %. Так, например, при концентрации ПАВ 150 мМ, эквимольном

соотношении мономер/ПАВ и предположении, что 80% мономера адсорбировано на мицеллах, доля мономера, который находится в растворе составляет всего лишь 30 мМ.

При такой небольшой концентрации мономера в «свободном» состоянии скорость его полимеризации будет невысокой, в то время как, мономер, адсорбированный на мицеллах, должен полимеризоваться с заметно большей скоростью, из-за его повышенной локальной концентрации на поверхности мицелл. В этом случае, фазовое разделение в процессе полимеризации неизбежно, так как полимер, растущий на мицеллах, оказывается связанным в комплекс ПЭ-ПАВ, состав которого должен быть близок к стехиометричному. Если рост цепи на мицеллах будет прекращаться в результате линейного обрыва, то полимер, сформированный в таких условиях, должен иметь степень полимеризации сопоставимую с числами агрегации ПАВ в мицеллах в присутствии мономера. Однако, она может быть и выше, так как растущие полимерные цепи на двух соседних мицеллах могут рекомбинировать, или тот же процесс может происходить в уже выпавшем осадке.

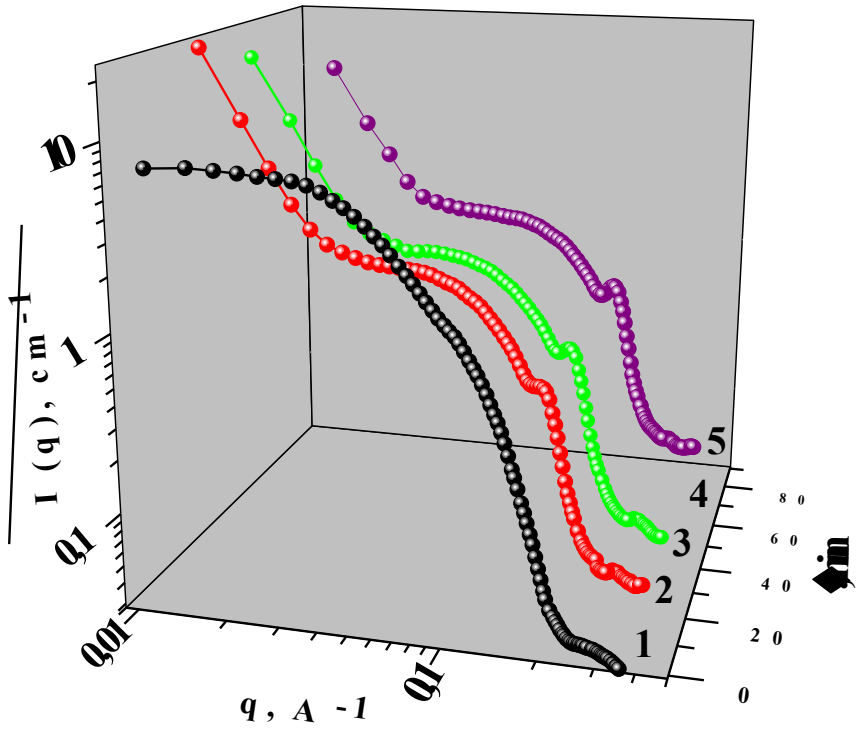
Полимер, растущий в растворе за счет «свободного» мономера, достигнув некоторой критической степени полимеризации, которая может составлять всего лишь несколько десятков звеньев [104] окажется способным связывать ПАВ, которое находится в молекулярной форме в растворе, тоже формируя комплекс ПЭ-ПАВ. Поскольку катионные полностью кватернизованные ПЭ характеризуются достаточно высокой кооперативностью связывания, то можно предположить, что в какой-то момент времени состав такого комплекса превысит предельный и в результате явления диспропорционирования, которое является характерной особенностью комплексообразования ПЭ с ПАВ, в осадок также будет выпадать комплекс стехиометричного состава. Однако молекулярная масса полимера, сформированного в этих условиях должна быть невысокой. Вероятнее всего, формирующийся полимер будет являться олигомером.

При избытке мономера, доля «свободного» мономера будет увеличиваться. В этих условиях, появляется третий возможный механизм полимеризации, так называемый «перекрестный» рост полимерных цепей. В этом случае полимерная цепь, растущая на мицелле, может захватывать мономер из раствора, учитывая его достаточно высокую концентрацию в растворе. В результате рост цепи может продолжаться некоторое время в растворе, затем переходить на другую мицеллу и т.д.

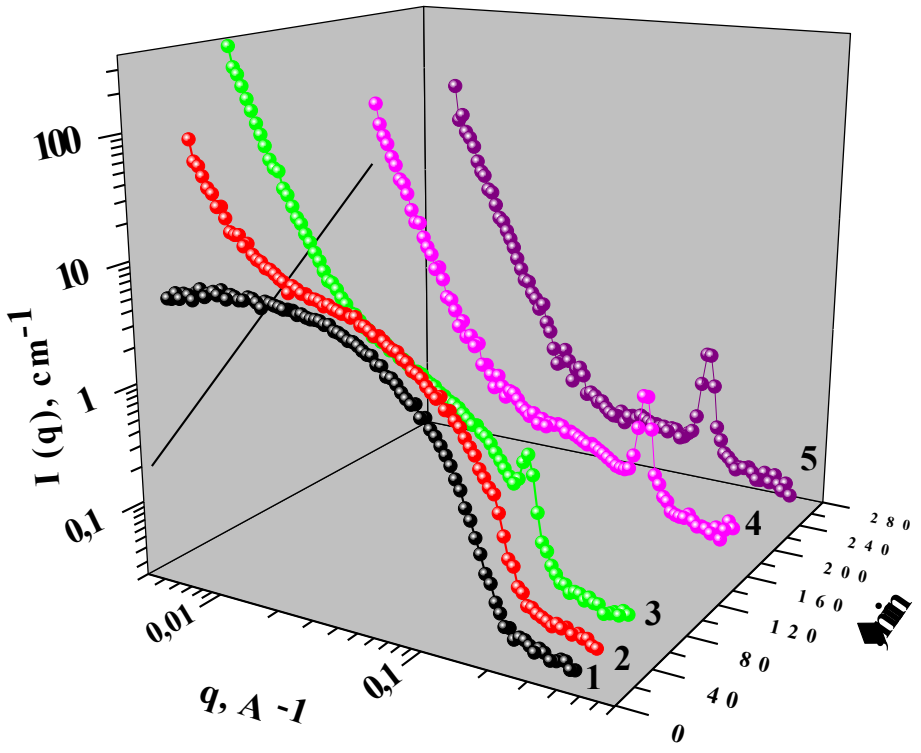
Снятие принципа стационарности приведет к очень существенному осложнению рассмотренных выше механизмов.

Полимеризация М-МС в мицеллярном растворе ДДС различной концентрации как при эквимольном соотношении, так и в избытке мономера была изучена методом МУРН. Экспериментальные данные представлены на рисунках 2.39 – 2.42.

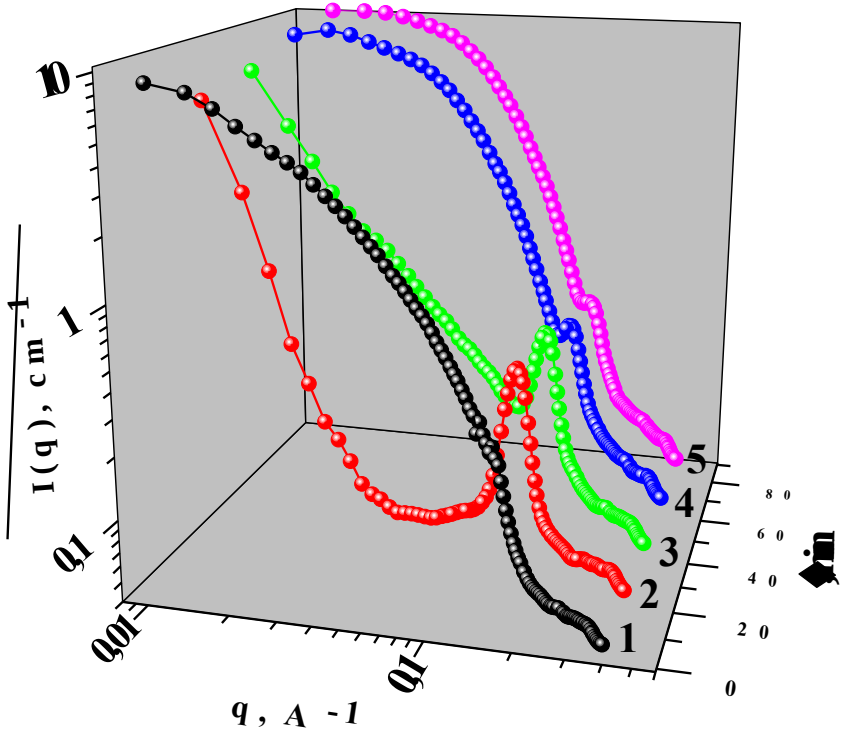
Из данных, представленных на рисунках 2.39 – 2.40 видно, что экспериментальные кривые нейтронного рассеяния начиная, примерно, с 20-ой минуты полимеризации, характеризуются появлением интерференционного пика, интенсивность которого со временем растет, что свидетельствует о том, что система приобретает упорядоченное строение с периодом структуры d - 40 А. Более того, даже спустя ~ 4,5 часа от начала полимеризации пик остается неизменным, что свидетельствует о стабильности формирующейся структуры. На рисунках 2.41 и 2.42 представлены зависимости аналогичные представленным на предыдущих двух рисункам, но для соотношений [М-МС]/[ДДС]=2 и 5. Представленные на этих рисунках экспериментальные кривые характеризуются двумя особенностями. Во-первых, пик, отвечающий за упорядоченную структуру системы, исчезает спустя примерно час – полтора с начала полимеризации, во-вторых, если на начальных этапах полимеризации (рисунки 2.41б, 2.41в, 2.42б и 2.42в) I_0 (интенсивность при q = 0) увеличивается, то в дальнейшем эта величина начинает уменьшаться, что сопровождается исчезновением пика.



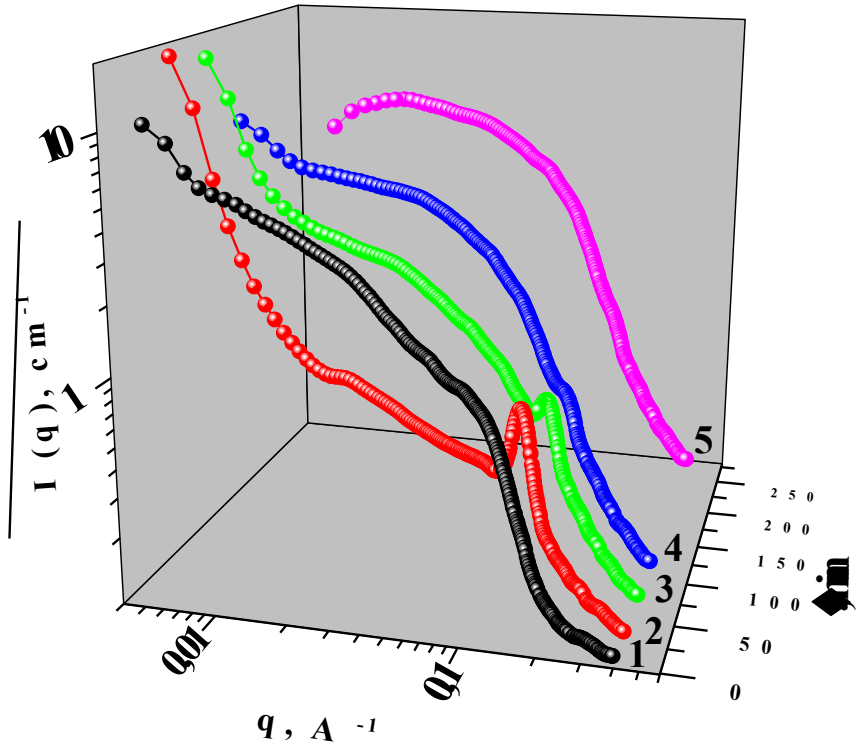
Время полимеризации, мин: **1** – 0; **2** – 23; **3** – 46; **4** – 69; **5** – 91.
Рисунок 2.39 – Кривые малоуглового нейтронного рассеяния системы мономер/ДДС. [ДДС]=150мМ. [М-МС]/[ДДС]=0,5.



Время полимеризации, мин: **1** – 0; **2** – 22; **3** – 78; **4** – 190; **5** – 280.
Рисунок 2.40 – Кривые малоуглового нейтронного рассеяния системы М-МС/ДДС. [ДДС]=150мМ. [М-МС]/[ДДС]=1.



Время полимеризации, мин: **1** – 0; **2** – 22; **3** – 45; **4** – 68; **5** – 91.
Рисунок 2.41 – Кривые малоуглового нейтронного рассеяния системы М-МС/ДДС. [ДДС]=150мМ. [М-МС]/[ДДС]=2.



Время полимеризации, мин: **1** – 0; **2** – 34; **3** – 79; **4** – 124; **5** – 281.
Рисунок 2.42 – Кривые малоуглового нейтронного рассеяния системы М-МС/ДДС. [ДДС]=150мМ. [М-МС]/[ДДС]=5.

Как было отмечено выше, I_0 связано прямо пропорционально с молекулярной массой рассеивающих частиц. Сопоставление этих фактов дает основание предположить, что структурный пик на кривых рассеяния соответствует, скорее всего, формированию ассоциата, состоящего из мицелл ДДС с адсробированным на их поверхности мономером, которые «связаны» между собой за счет π-π взаимодействии между соседними слоями мономера. Возможно, что структура этого ассоциата близка к структуре мицеллярной кубической фазы. Известно, что такая фаза возникает при регулярной упаковке небольших мицелл, которые сохраняют свойства, присущие мицеллам в растворе. По форме мицеллы представляют собой не сферы, а скорее короткие вытянутые эллипсоиды, что обеспечивает их плотную упаковку. Очевидно, при наличие такой фазы в растворе, она выступает как самостоятельная рассеивающая частица, что и приводит к увеличению I_0. В условиях избытка мономера такая структура разрушается из-за возможных механизмов полимеризации, описанных выше.

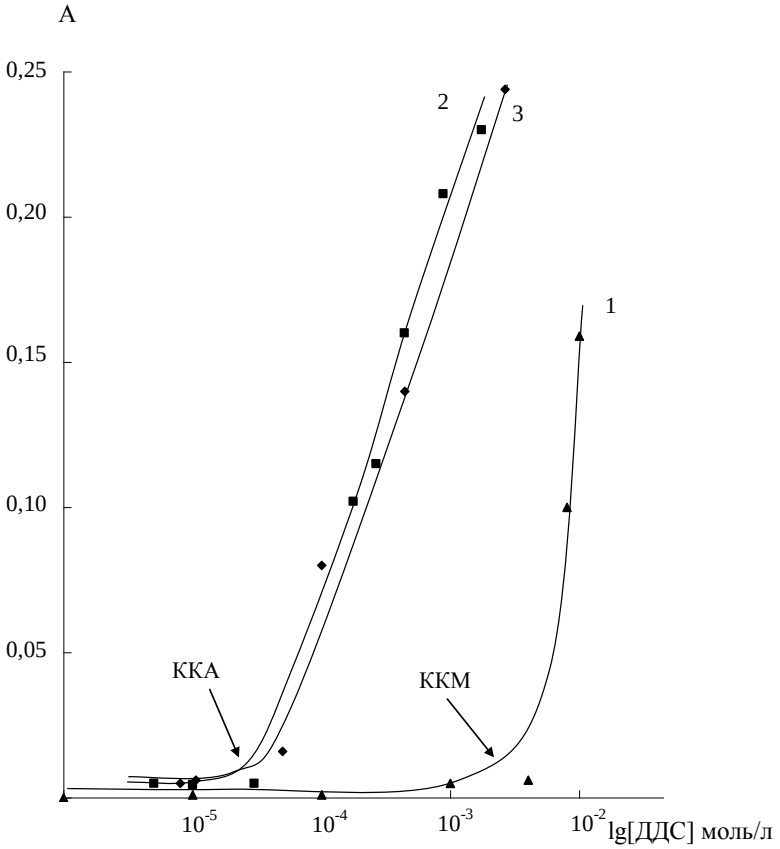
2.5 Комплексообразующая способность полиэлектролитов, полученных полимеризацией в мицеллярных растворах противоположно заряженных ПАВ

Как следует из исследований, результаты которых представлены в предыдущих разделах, повышение собственной ионной силы реакционной смеси, содержащей мономер и мицеллярный раствор ПАВ, во-первых, не разрушает мицеллы ПАВ, а, во-вторых, не препятствует взаимодействию мономер – ПАВ и реализации матричной полимеризации, причем в зависимости от соотношения мономер – ПАВ, получаемые продукты полимеризации могут быть как растворимыми, так и не растворимыми. Свойства водорастворимых продуктов полимеризации были изучены методами солюбилизации красителя и турбидиметрического титрования, а также динамическим светорассеянием.

Полиэлектролит, полученный в отсутствие ДДС, то есть полиэлектролит, полученный обычной свободнорадикальной полимеризацией, также способен к

связыванию ПАВ и образованию полимерного комплекса в разбавленных растворах. Методом солюбилизации маслорастворимого красителя Oil Yellow OB нами были измерены значения ККА в системах поликатион – ДДС для полимеров, полученных полимеризацией М-МС как в присутствии, так и в отсутствие ДДС. Зависимости оптической плотности растворов, содержащих Oil Yellow OB и ПЭ, при λ=346 нм от концентрации ДДС приведены на рисунке 2.43. Для сравнения на том же рисунке представлена зависимость оптической плотности растворов свободного ДДС от его концентрации, полученная в отсутствие полимера. Резкое возрастание оптической плотности происходит вследствие солюбилизации красителя при образовании мицелл ПАВ, т.е. при концентрации ПАВ выше ККА или ККМ соответственно (отмечены стрелками). Видно, что значение ККМ ДДС составляет $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что хорошо согласуется с литературными данными [3].

Значение ККА ДДС в присутствии $1{,}76 \cdot 10^{-2}$ моль/л полимера, определенное по солюбилизации того же красителя, оказывается примерно на два порядка ниже ККМ и составляет $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, независимо от того, как был получен поликатион - в присутствии или в отсутствии ДДС. Это свидетельствует об одинаково сильной способности поликатионов, полученных различными путями, связывать ПАВ. Указанное значение ККА хорошо коррелирует с литературными данными для разных систем полиэлектролит - противоположно заряженный ПАВ [228]. Приведенные данные означают, что при концентрации ДДС в системе более $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л в растворе происходит образование комплексов. Более того, поскольку связывание полиэлектролитов с противоположно заряженными ПАВ при $Z < 1$ отличается высокой кооперативностью [143], можно полагать, что равновесная концентрация ПАВ практически совпадает с ККА. Следовательно, в разбавленных растворах поликатионов при достаточно высоких концентрациях ДДС (выше 10^{-3} моль/л) концентрация несвязанного ПАВ оказывается ничтожно малой по сравнению с общей концентрацией ПАВ в системе, и состав образующихся комплексов, характеризуемый отношением числа ионов ПАВ к числу звеньев полиэлектролита в частице комплекса, совпадает с составом реакционной среды.



1 – в отсутствие полимера, *2* – в присутствии полиэлектролита, полученного свободнорадикальной полимеризацией М-МС, *3* – полимер, полученный в присутствии ДДС, концентрация полимера - $1{,}76 \cdot 10^{-2}$ моль/л, [NaCl]=0,05 моль/л.

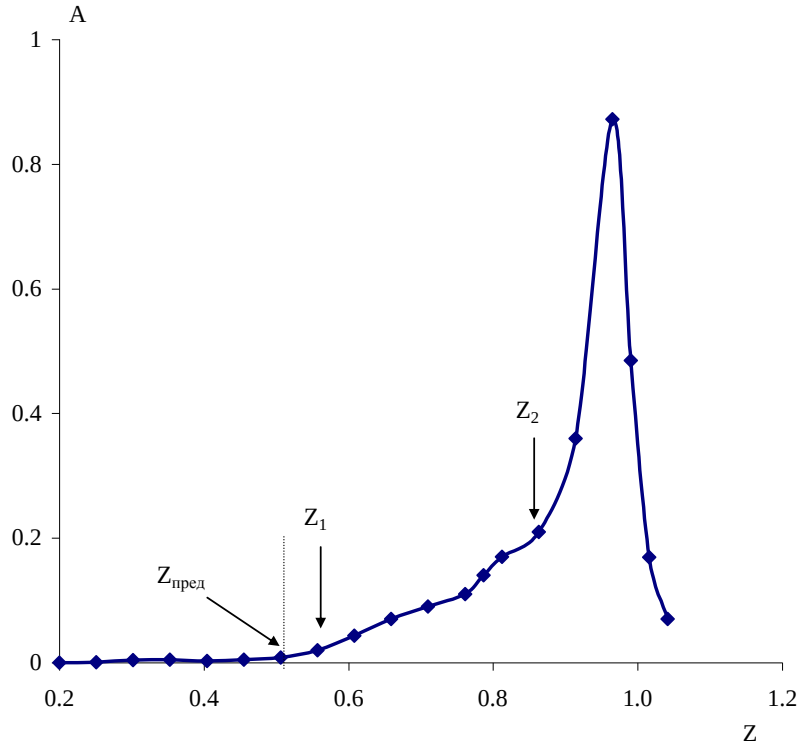
Рисунок 2.43 - Зависимость оптической плотности А водных растворов, содержащих краситель Oil Yellow OB, от концентрации ДДС

Важной характеристикой полимерного комплекса является предельный состав водорастворимых комплексов, который определяет верхнюю границу области существования водорастворимых комплексов. Заметим, что в условиях эксперимента предельный состав комплекса совпадает с экспериментально определяемым предельным составом реакционной среды, $Z_{пред}$, который соответствует максимальному содержанию ПАВ в частице комплекса, сохраняющей свою растворимость в водных средах. Увеличение количества ПАВ сверх $Z_{пред}$ приводит к фазовому разделению в реакционной системе, в результате которого в осадок выделяется не растворимый в водных средах, как правило, стехиометричный комплекс (Z = 1), а в растворе остается комплекс предельного состава [229]. Предельные составы комплексов на основе РП и полимеров, полученных в присутствии различных количеств ДДС, определяли методом турбидиметрического титрования. В последнем случае раствором ДДС титровали

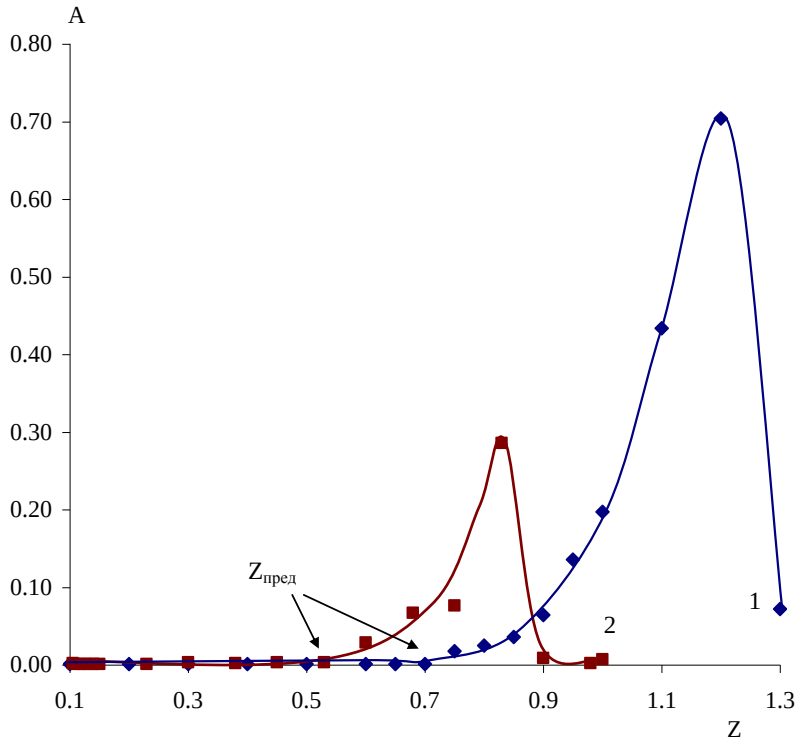
разбавленные растворы полимеров, которые уже содержали ПАВ в количестве, характеризуемом составом полимеризационной среды Z_o (Z_0 = [ДДС]/[М-МС]).

На рисунке 2.44а, в качестве примера, представлена кривая турбидиметрического титрования полиэлектролита, полученного свободнорадикальной полимеризацией, раствором ДДС. Видно, что до значений $Z \leq 0{,}5$ оптическая плотность системы остается постоянной и практически равной нулю. Дальнейшее увеличение Z приводит к росту оптической плотности, которая достигает максимума при эквимольном соотношении реагентов ($Z = 1$) и, далее резко уменьшается, вследствие формирования в системе нерастворимого комплекса, выпадающего в осадок. Следовательно, для данного полиэлектролита предельный состав реакционной среды составляет 0,5. Можно отметить еще одну характерную особенность зависимости, представленной на рисунке. Резкий рост оптической плотности наблюдается при значениях Z равных 0,8-0,9, до этих значений Z оптическая плотность хоть и возрастает, но не с такой интенсивностью. Вероятно, при описании этой зависимости можно использовать терминологию, используемую при описании спектров и говорить, что данная зависимость характеризуется наличием «плеча» в области средних значений Z (от Z_1 до Z_2).

Известно, что ПЭ, полученные свободнорадикальной полимеризацией, характеризуются высокой полидисперсностью. Плечо на зависимости оптической плотности от состава реакционной среды может быть связано с наличием низкомолекулярной фракции. Строго говоря, предельный состав реакционной среды не зависит от молекулярной массы, но существует некоторая минимальная (критическая) молекулярная масса, определяемая природой элементарного звена, ниже которой невозможно формирование водорастворимых комплексов. Поскольку содержание низкомолекулярной фракции, по-видимому, незначительно, то при титровании раствора такого полиэлектролита, ее наличие не вызывает макроскопического фазового разделения в реакционной среде, но дает свой вклад в общий рост оптической плотности и приводит к появлению «плеча». Как показывают данные, приведенные на рисунке 2.44б, природа инициатора оказывает существенное влияние на характер зависимости оптической плотности от состава реакционной среды.



а)



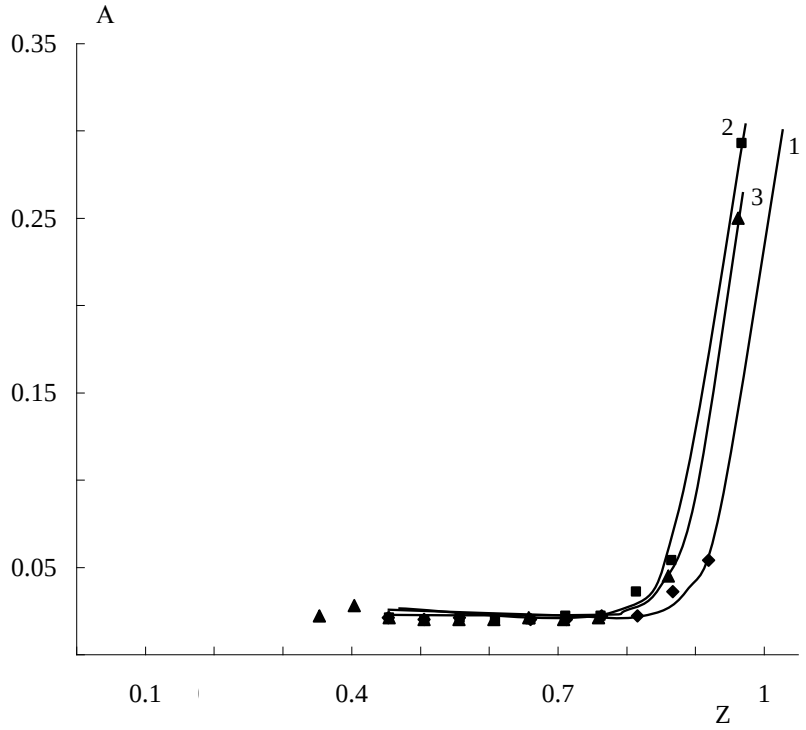
1 – инициатор трет.-бутилпероксипропанол-2, ***2*** – инициатор - 2,2'–азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид

б)

Рисунок 2.44 - Зависимость оптической плотности раствора комплекса полиэлектролит – ПАВ на основе полиэлектролитов, полученных свободнорадикальной полимеризацией, от состава реакционной среды. ***а***) мономер – М-ЭБ, инициатор трет.-бутилпероксипропанол-2, ***б***) мономер – М-МС

Так, для полиэлектролита, полученного свободнорадикальной полимеризацией М-МС в присутствии инициатора 2,2’–азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида не только «плечо» зависимости оптической плотности от состава реакционной среды выражено существенно меньше, но и предельный состав выше. Согласно сделанному предположению о вкладе полидисперсности на вид обсуждаемой зависимости, наблюдаемые отличия, по-видимому, связаны с различной полидисперсностью двух полиэлектролитов. В работе [230] была подробно исследована свободнорадикальная полимеризация исследуемых мономеров в присутствии трет.-бутилпероксипропанола-2. В результате проведенных исследований автором установлено, что полимеризация характеризуется заниженным значением порядка по инициатору, что свидетельствует о существенном вкладе обрыва цепи на первичных радикалах в кинетику процесса. Как правило, обрыв на первичных радикалах приводит к увеличению количества низкомолекулярной фракции в полимере и, соответственно, увеличивает его полидисперсность. Второй использованный инициатор является представителем азоинициаторов и для него, обрыв на первичных радикалах, по-видимому, не характерен, поэтому полидисперсность полимера, полученного в его присутствии меньше, чем полидисперсность полимера, полученного при инициировании полимеризации трет.-бутилпероксипропанолом-2. Понятно, что, не зная значения кинетических констант, порядков полимеризации и коэффициентов полидисперсности, это заключение носит гипотетический характер, но, к сожалению, в настоящий момент, выполнить кинетические исследования и *количественно* оценить полидисперсность синтезированных полиэлектролитов не представляется возможным. Поэтому в рамках настоящей работы можно полагать, что увеличение предельного состава и уменьшение «плеча» на зависимостях оптической плотности от состава реакционной среды является *косвенным* признаком изменения полидисперсности полимера под действием инициатора и/или ПАВ.

Примеры зависимостей оптической плотности от состава реакционной среды для полиэлектролитов, полученных полимеризацией М-МС в присутствии трет.-бутилпероксипропанола-2 в мицеллярных растворах ДДС представлены на рисунке 2.45, а предельные составы комплексов на основе полиэлектролитов, полученных в различных условиях, приведены в таблице 2.8.



[ДДС], М: ***1*** – 0,7, ***2*** – 0,5, ***3*** – 0,3

Рисунок 2.45 – Зависимость оптической плотности растворов комплекса полиэлектролит – ПАВ от состава реакционной среды. Полиэлектролиты получены при постоянной концентрации мономера (2 моль/л) и различных концентрациях ДДС

Для приведенных зависимостей предельные составы составляют 0,82, 0,76 и 0,74 для кривых 1 – 3 соответственно. Из данных приведенных на рисунке следует, что чем выше концентрация ПАВ, тем больше предельный состав комплекса, что представляется вполне закономерным, так как в условиях постоянной концентрации мономера, увеличение концентрации ПАВ приводит к уменьшению доли мономера, полимеризуемого в растворе по механизму свободнорадикальной полимеризации. Очевидно, что введение ПАВ влияет на кинетику полимеризации и приводит к уменьшению полидисперсности полимера. Полимеризация М-ЭБ в мицеллярных растворах ДДС в присутствии того же инициатора сопровождается аналогичным эффектом: увеличение концентрации ПАВ и уменьшение мольного соотношения мономер/ПАВ приводит к увеличению предельного состава и сглаживанию «плеча», о чем свидетельствуют значения отношения Z_2/Z_1. Для полиэлектролитов, полученных свободнорадикальной полимеризацией в присутствии трет.-бутилпероксипропанола-2, эта величина изменяется от 21,5 до 28,5, а для полиэлектролитов, полученных полимеризацией в мицеллярных растворах ДДС она существенно меньше (таблица 2.8).

Здесь также необходимо отметить, что при полимеризации в присутствии 2,2’–азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида разница в значениях предельного состава для полиэлектролитов, полученных свободнорадикальной полимеризацией и полимеризацией в мицеллярных растворах ПАВ нивелируется. Однако, для них также характерно сглаживание «плеча» на зависимостях оптической плотности от состава реакционной среды. Если для полиэлектролита, полученного свободнорадикальной полимеризацией в присутствии 2,2’–азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида отношение Z_2/Z_1 составляет 7,6, то для полиэлектролитов, полученных полимеризацией в мицеллярных растворах ДДС – 2,6 – 6,9. Уменьшение длины алкильного фрагмента ПАВ приводит к закономерному увеличению предельного состава комплекса, т.к. при этом увеличивается ККА. Так, из данных приведенных в таблице видно, что полиэлектролиты, полученные полимеризацией в мицеллярных растворах ДС в присутствии инициатора – 2,2’–азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид имеют предельный состав ~ 0,9.

Для объективной оценки разницы в предельных составах необходимо отметить, что она может быть вызвана и различиями в структуре частиц комплексов, получаемых смешением растворов ПАВ и полиэлектролитов, полученных двумя различными способами: свободнорадикальной полимеризацией в водном растворе и радикальной матричной полимеризацией в мицеллярных растворах ПАВ. Известно, что структура частицы комплекса, как правило, содержит так называемые дефекты (свободные звенья, петли, концы цепей и линейные свободные фрагменты). Дефекты могут быть равновесными и неравновесными. Равновесные дефекты образуются благодаря обратимой ассоциации – диссоциации на уровне сегментов цепей. Неравновесные дефекты возникают в структуре комплекса в процессе его образования из-за возможности одновременного инициирования комплексообразования в нескольких точках соприкосновения растущей цепи с матрицей.

Можно полагать, что в случае формирования частицы комплекса предельного состава (как было отмечено в литературном обзоре, это такая частица комплекса, которая содержит максимальное количество ионов ПАВ в объеме макромолекул, а оставшиеся свободные звенья макромолекулы, за счет своей лиофилизирующей способности, удерживают частицу такого комплекса в растворе) путем смешения

растворов ПАВ и полиэлектролита, часть свободных звеньев макромолекулы оказывается блокированной из-за конформационных ограничений, накладываемых

Таблица 2.8 - Влияние условий синтеза водорастворимых продуктов полимеризации на предельные составы комплексов ПЭ - ПАВ

[ПАВ], моль/л	[Мономер], моль/л	[Мономер]/[ПАВ]	$Z_{пред}$	Z_2/Z_1
Мономер – М-ЭБ, ПАВ – ДДС, инициатор – 1*				
0,10	0,50	5	0,51	8,5
	1,00	10	0,45	6,6
	1,50	15	0,42	13,2
0,20	0,80	4	0,6	6,4
	1,60	8	0,43	15,3
	2,50	≈ 13	0,40	15,7
0,30	0,90	3	0,64	8,0
	1,50	5	0,56	10,5
	2,50	≈ 8	0,43	26,0
0,40	1,20	3	0,65	7,6
	1,60	4	0,51	14,1
Мономер М– МС, ПАВ – ДДС, инициатор – 2**				
0,10	0,50	5	0,66	4,3
	1,00	10	0,71	3,5
0,25	0,50	2	0,71	2,6
	1,25	5	0,66	6,9
	2,50	10	0,66	5,9
0,50	1,00	2	0,71	2,9
Мономер М– МС, ПАВ – ДС, инициатор – 2**				
0,10	0,50	5	0,90	-
	1,00	10	0,90	-
0,25	1,25	5	0,90	-
	1,50	6	0,85	-

Примечание - *инициатор 1 - трет.-бутилпероксипропанол-2

**инициатор 2 - 2,2’–азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид

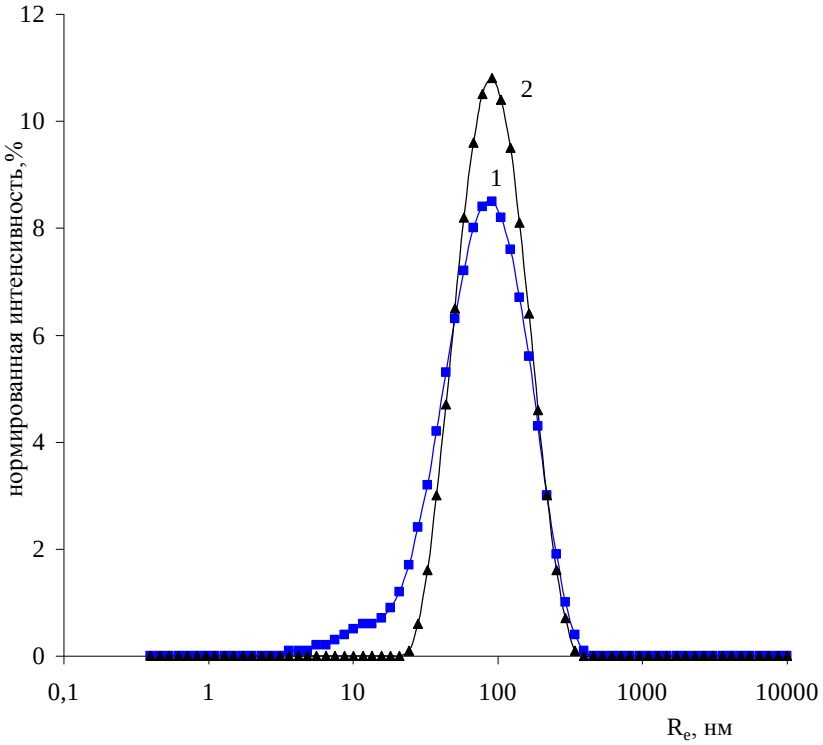
процессом комплексообразования, в результате эффективный заряд макромолекулы оказывается меньше.

В случае же формирования частицы комплекса полимеризацией ионогенных мономеров в мицеллярном растворе ПАВ, полимеризация осуществляется одновременно и на поверхности мицелл, и в объеме раствора. При определенной конверсии мономера, взаимодействие этих фрагментов неизбежно. Возможность этого определяется закономерностями формирования комплексов в процессе полимеризации, рассмотренными в предыдущем разделе. В условиях небольшого избытка мономера и его невысокой скорости полимеризации степень полимеризации фрагментов, образовавшихся в растворе должна оказаться меньше, чем степень полимеризации фрагментов, образовавшихся под контролем мицелл ПАВ, что в конечном итоге, отразится на конформации этих фрагментов. В результате, в частице такого комплекса дефектов оказывается меньше, а эффективный заряд макромолекулы выше, что и проявляется в увеличении предельного состава. Иными словами, в условиях полимеризации в мицеллярных растворах ПАВ возможно формирование частиц комплекса со структурой более приближенной к равновесной. При этом следует отметить, что доля дефектов в комплексе, полученном матричной полимеризацией, после его разрушения и последующей реконструкции, как правило, равна доле дефектов в комплексе полученном смешением готовых компонентов [11]. Действительно, предельные составы реконструированных комплексов (полученных полимеризацией М-МС и М-ЭБ в присутствии инициатора трет.-бутилпероксипропанола-2) оказываются равными 0,6 для комплексов на основе М-МС и 0,4 для комплексов на основе М-ЭБ независимо от условий синтеза. Не исключено также, что эти две причины – различия в структуре частиц комплекса и полидисперсность получаемого полимера проявляются одновременно.

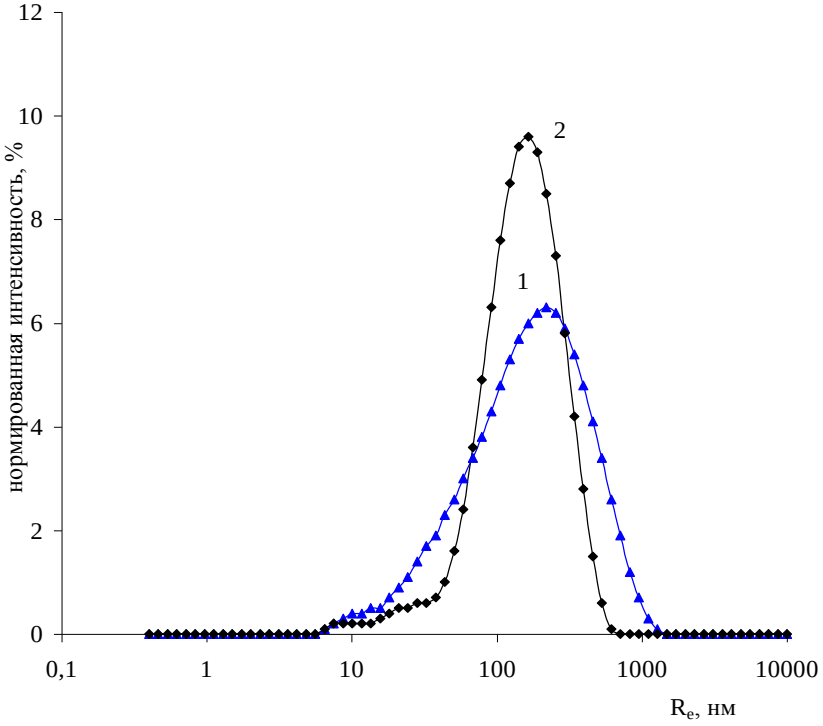
Водорастворимые продукты полимеризации, полученные при различных концентрациях ПАВ и соотношениях мономер – ПАВ были исследованы методом динамического светорассеяния. В качестве примера на рисунках 2.43а и 2.43б приведены гистограммы распределения частиц по размерам, восстановленные из автокорреляционных функций рассеянного света для образцов, полученных при концентрации ДДС 0,1 моль/л в условиях минимального и максимального избытка М-МС (кривые 1) и для комплексов максимально близкого состава к предельному (кривые

2). Эффективный размер рассеивающих частиц составляет 92 нм для образца, полученного при концентрации мономера 0,7 М (рисунок 2.46а) и 220 нм для образца, полученного при концентрации мономера 2,0 М (рисунок 2.46б). Отметим, что размер частиц обычного радикального полимера, полученного при концентрации мономера 2,0 М определенный в идентичных условиях составляет 92 нм. Обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением избытка мономера эффективный размер рассеивающих частиц увеличивается до 220 нм. По-видимому, это обусловлено наличием большого количества «свободных» звеньев ПЭ, т.е. электростатически не связанных с ионами ПАВ и обеспечивающими его растворимость в водных средах. Диссоциация этих звеньев вызывает дополнительное разворачивание макромолекулярного клубка и увеличение его размеров. Формирование комплексов предельного состава вызывает рост общей интенсивности рассеянного света (кривые 2 на рисунках 2.46а и 2.46б) и уменьшение ширины распределения частиц по размерам за счет комплексообразования и дополнительной гидрофобизации макромолекул. Так, для образца, полученного при максимальном избытке мономера (рисунок 2.46б), наблюдается уменьшение размера рассеивающих частиц с 220 нм до 164 нм. Последнее подтверждает, что для этого образца характерно наличие «свободных» звеньев, которые участвуют в комплексообразовании и связываются электростатически с ионами ПАВ.

Прикладное использование водорастворимых комплексов предполагает стабильность состава и свойств комплексов во времени. В связи с этим было оценено влияние времени выдержки растворов на постоянство значения предельного состава комплексов, полученных как свободнорадикальной полимеризацией, так и в присутствии ДДС. Из данных, которые представлены в таблице 2.9 видно, что в пределах ошибки определения предельного состава растворы комплексов, как минимум, в течение полугода остаются стабильными.



а) C_M = 0,7 М, $C_{р\text{-}ра}$ = 0,03 %, Θ = 170°, 25 °С. 1 - Z_0 = 0,14; 2 – Z = 0,4



б) C_M = 2,0 М, $C_{р\text{-}ра}$ = 0,03 %, Θ = 170°, 25 °С. 1 - Z_0 = 0,05; 2 – Z =0,4

Рисунок 2.46 - Гистограммы распределения частиц по размерам, восстановленные из автокорреляционных функций рассеянного света для образцов, полученных полимеризацией в растворе 0,1 М ДДС.

Таблица 2.9 – Влияние времени выдержки на предельные составы комплексов, полученных полимеризацией М-МС*

[ПАВ], моль/л	[М], моль/л	Время выдержки, сут					
		7	14	30	60	90	180
Без ПАВ							
0	1,0	0,71	0,71	0,71	0,76	0,76	0,76
ПАВ - ДДС							
0,10	1,00	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71
0,25	0,50	0,71	0,71	0,71	0,71	0,76	0,76
	1,25	0,66	0,66	0,66	0,66	0,71	0,71
	2,50	0,66	0,66	0,66	0,66	0,71	0,71

Примечание - инициатор - 2,2’–азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что полимеризация водорастворимых ионогенных мономеров в присутствии противоположно заряженных ПАВ является альтернативным способом получения комплексов полиэлектролит – ПАВ и позволяет получать водорастворимые комплексы, значительно обогащенные ионами ПАВ, по сравнению с комплексами, образованными радикальным полимером, а их растворы сохраняют стабильность длительное время, что важно для их практического применения.

2.6 Молекулярно-массовые характеристики полиэлектролитов, полученных полимеризацией ионогенных мономеров в мицеллярных растворах противоположно заряженных ПАВ

Полиэлектролиты, синтезированные полимеризацией М-МС, М-ЭБ и М-БХ в мицеллярных растворах противоположно заряженных ПАВ были изучены методами вискозиметрии, скоростной седиментации, динамического и статического светорассеяния.

Известно [111, 112], что для разбавленных растворов ПЭ характерно явление полиэлектролитного набухания, что приводит к появлению особенностей гидродинамического поведения, а именно: с уменьшением концентрации раствора ПЭ его приведенная вязкость увеличивается. Причина этого заключается в снижении ионной силы раствора, создаваемой самим полиэлектролитом. В результате повышается эффективный заряд макромолекулы, а силы электростатического отталкивания приводят к разворачиванию макромолекулярного клубка. Огромный гидродинамический размер набухших клубков полиионов способствует проявлению межмолекулярных взаимодействий даже при очень высоких разбавлениях и в растворе возможно формирование структур, подобных физической сетке [231]. Поэтому исследования свойств ПЭ в растворах проводят, как правило, в присутствии низкомолекулярного электролита (обычно электролит 1:1), концентрация которого достаточна для подавления полиэлектролитного эффекта. Поэтому определение минимальной концентрации фонового электролита достаточной для подавления эффекта полиэлектролитного набухания представляется необходимым.

Измерение приведенной вязкости водно-солевых растворов ПЭ, полученных свободнорадикальной полимеризацией в области умеренных концентраций низкомолекулярных солей (рисунок 2.47) показывает, что введение NaCl в концентрациях 0.01 – 0.05 моль/л вызывает резкое снижение значений приведенной вязкости растворов, в то время как дальнейшее увеличение концентрации электролита не приводит к существенным изменениям. Уменьшение приведенной вязкости растворов на этом участке связано с уменьшением размеров макромолекулярных клубков. Увеличение ионной силы раствора вызывает дополнительную конденсацию контрионов на макромолекулах, в результате чего их эффективный заряд уменьшается. Как следствие, это приводит к уменьшению отталкиваний между одноименно заряженными группами ПЭ и сворачиванию макромолекул в более компактные клубки. Дальнейшее увеличение концентрации NaCl не оказывает существенного влияния на значение вязкости. Это свидетельствует о том, что добавление к водным растворам исследуемых ПЭ хлорида натрия в количестве 0.05 моль/л оказывается достаточным для подавления эффекта полиэлектролитного набухания. Поэтому все дальнейшие исследования были проведены при этой концентрации хлорида натрия.

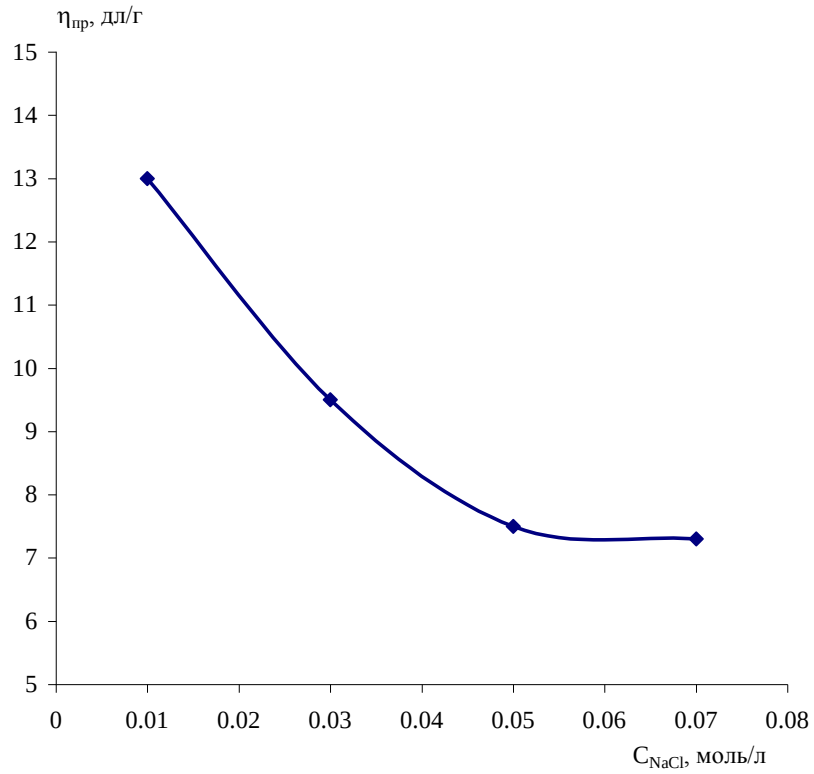


Рисунок 2.47 - Зависимость приведенной вязкости растворов ПЭ, полученных свободнорадикальной полимеризацией М-МС от концентрации хлорида натрия. $C_{пэ}$ = 0,001 моль/л (0,0245 %), t=25 °С.

Наиболее простым методом оценки молекулярных масс полимеров является метод вискозиметрии. Действительно, как следует из уравнения Марка-Куна-Хаувинка характеристическая вязкость раствора полимера, [η], пропорциональна средневязкостной молекулярной массе полимера, $M_η$:

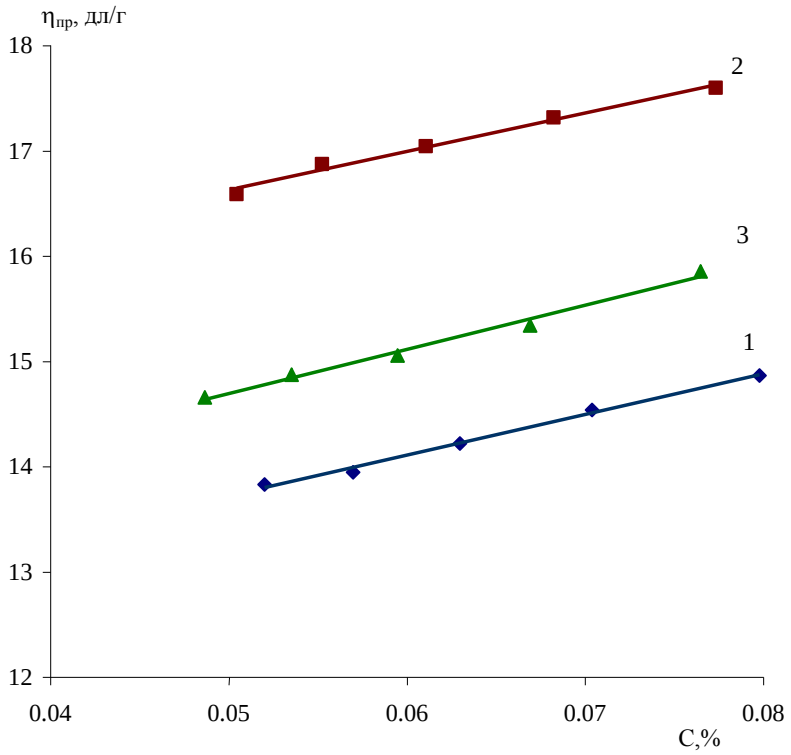
$$[η] = K \cdot M_η^{a}$$

Для определения численного значения $M_η$ необходимо знать константы К и а, входящие в уравнение Марка-Куна-Хаувинка, которые не всегда известны. Тем не менее, значения [η] позволяют делать некоторые предположения о величине $M_η$, но здесь необходимо отметить, что [η] в значительной степени определяется размерами макромолекулярного клубка в растворе, а, следовательно, метод вискозиметрии является относительным.

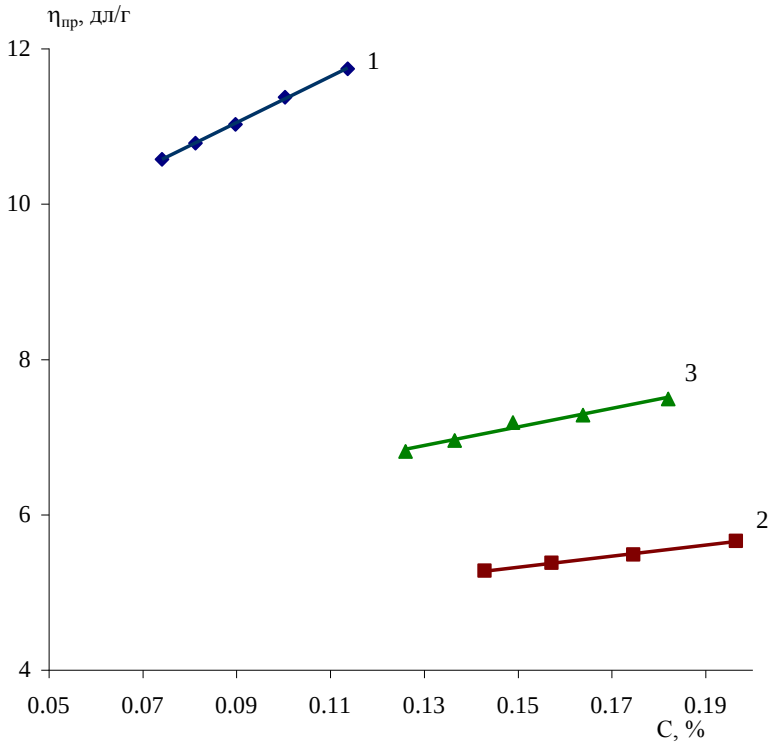
На рисунке 2.48 представлены примеры концентрационных зависимостей приведенной вязкости растворов ПЭ, полученных полимеризацией М-ЭБ в различных условиях, а в таблице 2.10 представлены значения характеристической вязкости и константы Хаггинса для синтезированных ПЭ. Из данных представленных на рисунке

видно, что для всех ПЭ независимо от условий синтеза (концентрации ПАВ и мольного соотношения мономер/ПАВ) зависимости приведенной вязкости от концентрации линейны, что свидетельствует об отсутствии эффекта полиэлектролитного набухания в исследованном концентрационном интервале, а, следовательно, использованная концентрация хлорида натрия, действительно, является подходящей для исследований.

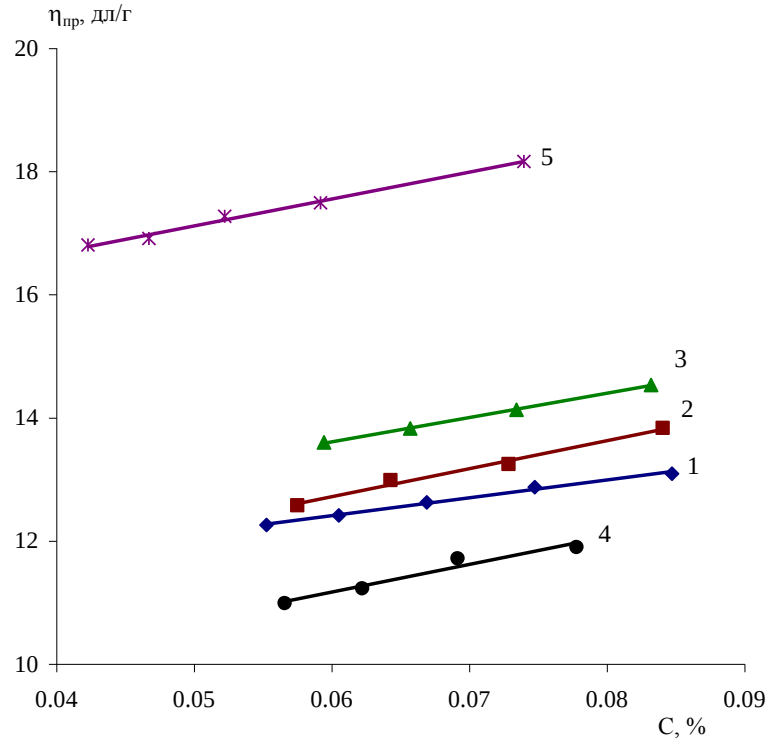
ПЭ характеризуются достаточно высокими значениями характеристической вязкости (таблица 2.10), но характеристическая вязкость ПЭ, полученных полимеризацией в мицеллярных растворах ДДС заметно меньше, чем характеристическая вязкость ПЭ, полученных свободнорадикальной полимеризацией.



а)



б)



в)

Рисунок 2.48 – Зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора. ***а)*** полиэлектролиты, полученные свободнорадикальной полимеризацией, [М-ЭБ], М: ***1***-1,6, ***2*** – 2,0, ***3*** – 2,5; ***б)*** полиэлектролиты, полученные при эквимольном соотношении [М-ЭБ]/[ДДС], [ДДС], М: ***1*** – 0,2, ***2*** – 0,3, ***3*** – 0,5; ***в)*** полиэлектролиты, полученные в условиях максимального избытка мономера: ***1*** – [ДДС] = 0,1 М, [М-ЭБ] = 2,0 М, ***2*** – [ДДС] = 0,2 М, [М-ЭБ] = 2,0 М, ***3*** – [ДДС] = 0,3 М, [М-ЭБ] = 2,5 М, ***4*** – [ДДС] = 0,4 М, [М-ЭБ] = 2,5 М, ***5*** – [ДДС] = 0,5 М, [М-ЭБ] = 2,5 М.

Обращает на себя внимание также тот факт, что при мольных соотношениях [М-ЭБ]/[ДДС] от 1 до 3 характеристическая вязкость растворов ПЭ в пределах погрешности ее определения постоянна и минимальна. Увеличение мольного соотношения приводит к росту значений характеристической вязкости, и они становятся сопоставимыми со значениями характеристической вязкости ПЭ, полученных свободнорадикальной полимеризацией.

Таблица 2.10 - Влияние концентрации ДДС и мольного соотношения [М-ЭБ]/[ДДС] на характеристическую вязкость растворов ПЭ и константы Хаггинса, полиэлектролитов, полученных полимеризацией М-ЭБ в мицеллярных растворах ПАВ

[ДДС], моль/л	[М-ЭБ], моль/л	[М-ЭБ]/[ДДС]	[η], дл/г	K_x
-	1,6	-	11,79	0,28
	2,0	-	14,81	0,16
	2,5	-	12,60	0,26
0,1	1,0	10,0	10,97	0,36
	1,5	15,0	11,25	0,37
	2,0	20,0	10,68	0,25
0,2	0,2	1,0	8,37	0,42
	0,4	2,0	8,74	0,40
	1,6	8,0	7,76	0,47
	2,0	10,0	9,99	0,46
0,3	0,3	1,0	4,26	0,39
	0,9	3,0	3,87	0,27
	1,2	4,0	6,44	0,35
	2,5	8,3	11,25	0,31
0,5	0,5	1,0	5,46	0,37
	2,0	4,0	9,57	0,40
	2,5	5,0	14,94	0,20

Отметим, что по данным ЭПР, при близких соотношениях [М]/[ПАВ] наблюдаются максимальные эффекты: время корреляции вращения зонда 5-ДСК достигают максимальных значений, константы сверхтонкого взаимодействия –

минимальных значений, а размер рассеивающих частиц максимален. По-видимому, в этих условиях, достигаются наиболее благоприятные условия для реализации матричного механизма полимеризации. Обращает на себя внимание тот факт, что при концентрации ДДС 0,5 М характер зависимости [η] от [М]/[ПАВ] меняется. По-видимому, увеличение ионной силы реакционной среды, подавляет электростатическое связывание мономера с мицеллами ПАВ, делая невозможным матричный механизм. В результате, полимеризация протекает по свободнорадикальному механизму, а плавное увеличение [η] с увеличением соотношения [М]/[ДДС] при этой концентрации ДДС является простым следствием увеличения концентрации мономера.

Данные вискозиметрии позволяют оценить термодинамическое качество растворителя, поскольку для гибкоцепных полимеров установлена надежная корреляция вискозиметрической константы Хаггинса и второго вириального коэффициента. Как правило, константа Хаггинса в термодинамически хороших растворителях составляет 0,2 – 0,3, а в θ-растворителе – 0,5. В растворителях хуже θ-растворителя, где возможна агрегация макромолекул, $\kappa_x > 0,5$ и может достигать величин 1 – 3. Значения констант Хаггинса, определенные из уравнения Хаггинса, также представлены в таблице 2.12. Видно, что рассчитанные значения константы Хаггинса находятся в интервале $0,164 < \kappa_x < 0,47$, что свидетельствует о том, что использованный растворитель является термодинамически хорошим.

Поскольку [η] является мерой молекулярной массы полимера, то данные, представленные в таблице однозначно свидетельствуют, что введение ПАВ в реакционную среду влияет на молекулярную массу получаемых ПЭ и ПЭ, синтезированные при мольных соотношениях [М-ЭБ]/[ДДС] от 1 до 3 имеют наименьшую молекулярную массу. Более того это влияние зависит не только от концентрации ПАВ, но и от мольного соотношения мономер/ПАВ.

Известно, что метод светорассеяния является одним из наиболее подходящих абсолютных методов определения молекулярно-массовых характеристик полимеров, имеющих высокую молекулярную массу, поэтому молекулярно-массовые характеристики синтезированных ПЭ были исследованы методами динамического и статического светорассеяния.

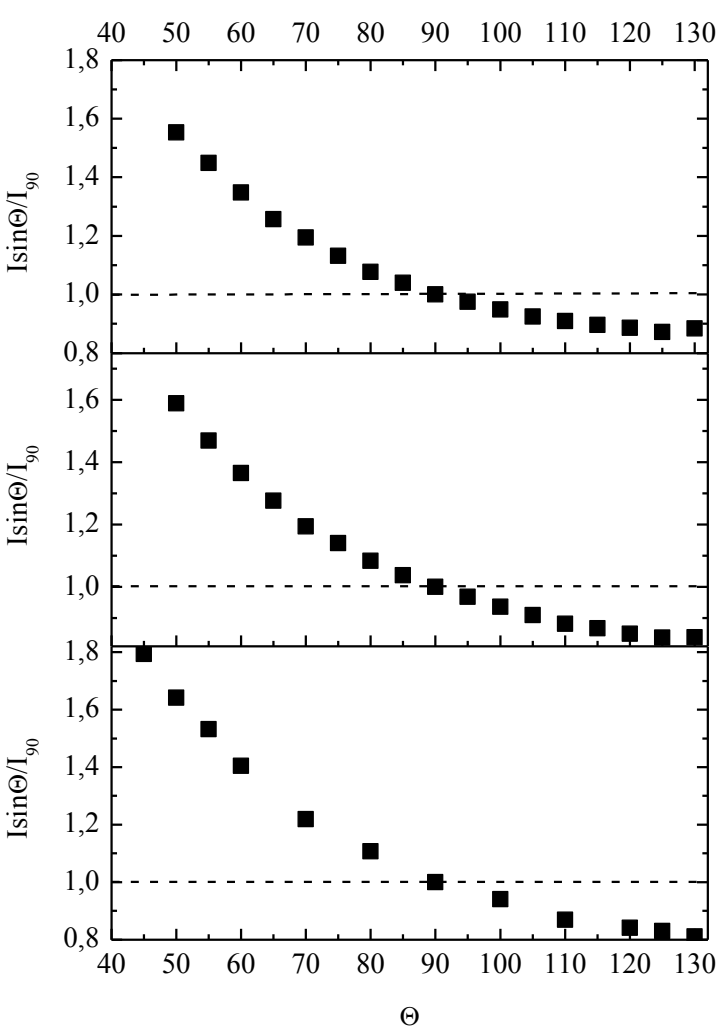
На рисунке 2.49 в качестве примера приведены типичные индикатрисы рассеяния для образцов, полученных как свободнорадикальной полимеризацией, так и

матричной полимеризацией М-БЭ в присутствии ДДС при различных концентрациях мономера и ПАВ, а в таблице 2.11 приведены значения коэффициента асимметрии (I_{50}/I_{130}), напрямую связанного с размерами рассеивающих частиц. Качественно идентичные результаты получены для всех изученных ПЭ, независимо от химической природы мономера и условий полимеризации.

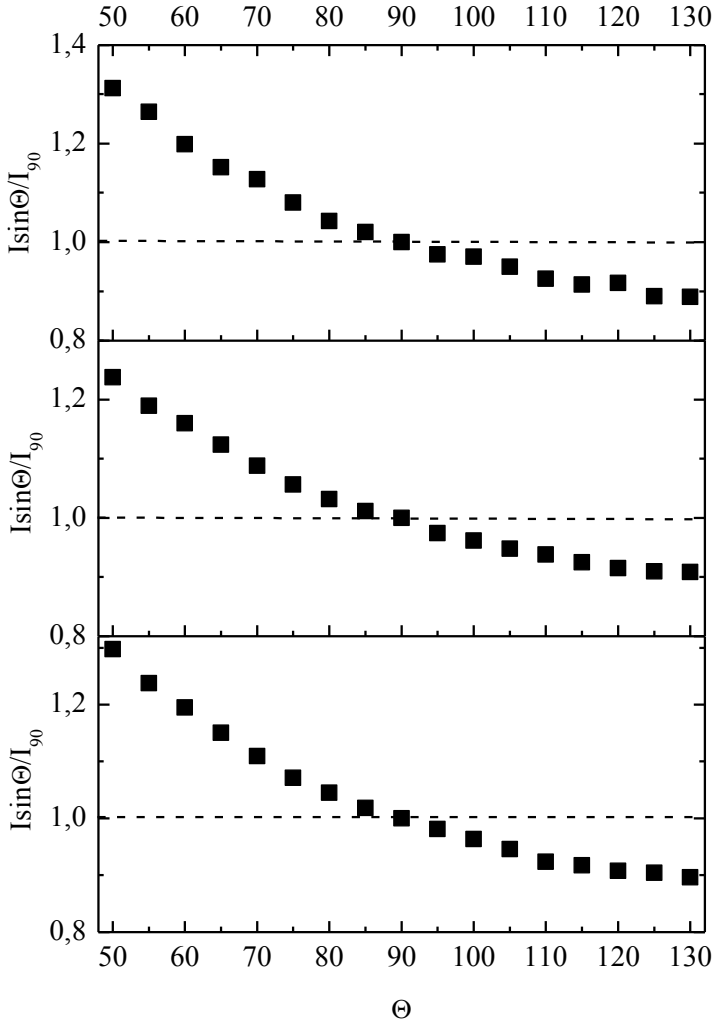
Таблица 2.11 - Асимметрия рассеяния I_{50}/I_{130} для ПЭ, полученных свободнорадикальной и матричной полимеризацией М-ЭБ в мицеллярных растворах ДДС в различных условиях

[М]/[ДДС]	[ДДС], моль/л	[М], моль/л	I_{50}/I_{130}
-	0	0.5	1.76
		1.6	1.90
		2.0	2.03
1	0.1	0.1	1.48
	0.3	0.3	1.36
	0,4	0,4	1,40
	0.5	0.5	1.45
3	0.3	0.9	1.61
	0.4	1.2	1.64
	0.5	1.5	1.47
5	0.1	0.5	1.71
	0,2	1,0	1,71
	0.3	1.5	1.72
	0,4	2,0	1,84
	0.5	2.5	1,60*
10	0,1	1,0	1,82
	0,2	2,0	1,79

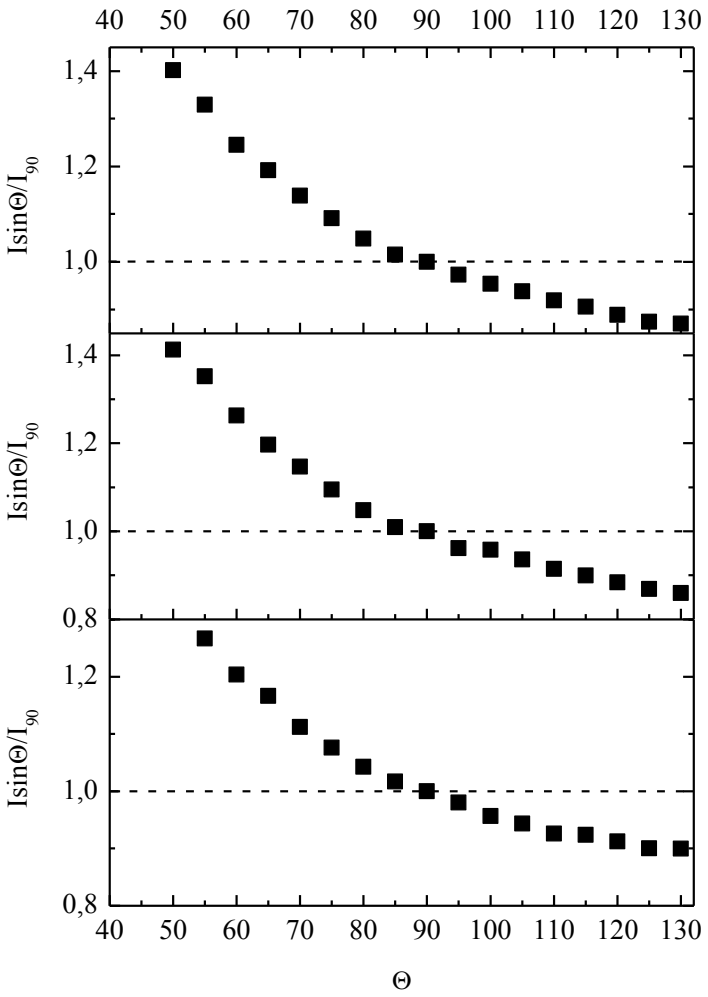
Примечание: * - для этого образца в таблице приведена асимметрия I_{60}/I_{120}


40 50 60 70 80 90 100 110 120 130
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
IsinΘ/I90
Θ

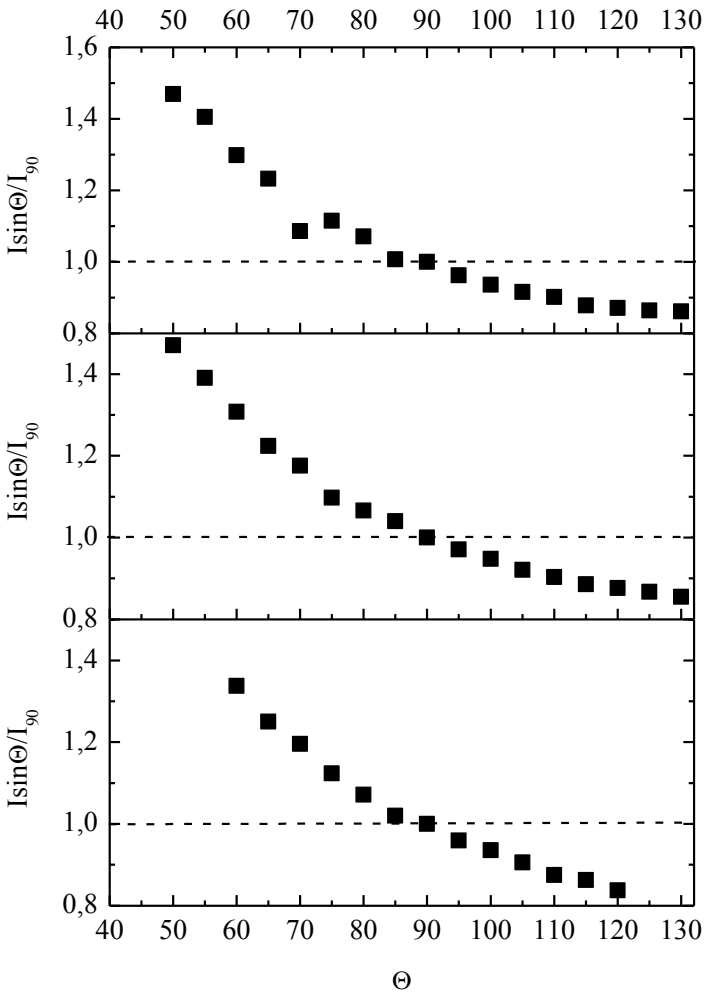
а)


50 60 70 80 90 100 110 120 130
1,4
1,2
1,0
0,8
IsinΘ/I90
Θ

б)



в)



г)

Рисунок 2.49 - Типичные индикатрисы рассеяния для ПЭ, полученных свободнорадикальной (а) и матричной (б, в, г) полимеризацией М-ЭБ в мицеллярных растворах ДДС в различных условиях: а – [М]: 1 – 0,5, 2 – 1,6, 3 – 2,0; б – [М]/[ДДС] = 1, [ДДС]: 1 – 0,1, 2 – 0,3, 3 – 0,5; в – [М]/[ДДС] = 3, [ДДС]: 1 – 0,3, 2 – 0,4, 3 – 0,5; г – [М]/[ДДС] = 5, [ДДС]: 1 – 0,1, 2 – 0,3, 3 – 0,5; $C_{пэ}$ = 0,04 %, [NaCl]=0,05 моль/л

Совершенно очевидно, что сильная асимметрия рассеяния характерна для всех изученных образцов, независимо от способа и условий их получения, что свидетельствует о больших размерах рассеивающих частиц. В то же время, обращает на себя внимание резкое уменьшение асимметрии рассеяния для образцов, полученных при эквимольном составе полимеризационной среды (рисунок. 2.49б, таблица 2.11), свидетельствующее о заметном снижении размеров полимерных частиц, полученных в присутствии ПАВ. Уменьшение содержания ПАВ в полимеризационной среде вызывает постепенный рост асимметрии, говорящий о прогрессивном росте размеров рассеивающих частиц. Принимая во внимание, что для всех, полученных в данной работе ПЭ, характерна высокая асимметрия рассеяния, а, следовательно, большие размеры, для расчета молекулярной массы использовали метод Зимма.

На рисунках 2.50 и 2.51 в качестве характерных примеров приведены диаграммы Зимма для ПЭ, полученных свободнорадикальной полимеризацией ионогенных мономеров М-МС и М-ЭБ в присутствии инициатора трет.-бутилпероксипропанола-2. Очевидной особенностью приведенных диаграмм Зимма является отклонение зависимостей Kc/R_θ от $[\sin^2(\theta/2)+ac]$ от линейности, особенно на самых малых и/или самых больших углах рассеяния (для наглядности отклонение на рисунках обозначено красными пунктирными линиями), что может быть вызвано несколькими причинами:

Во-первых, как показано в работах, такие отклонения могут быть вызваны не до конца подавленным полиэлектролитным эффектом (набуханием). Однако, как показывают данные по приведенной вязкости растворов ПЭ, полученных свободнорадикальной полимеризацией М-ЭБ в том же 0,05 моль·л$^{-1}$ растворе NaCl (рисунок 2.48), зависимости приведенной вязкости от концентрации являются линейными в том же диапазоне концентраций полимеров, которые были использованы для исследований методом светорассеяния. Отметим, что для всех без исключения образцов полиэлектролитов получены аналогичные линейные зависимости. Следовательно, полиэлектролитное набухание не может быть причиной нелинейности зависимостей на диаграммах Зимма.

Второй причиной отклонения зависимостей от линейности может быть широкая полидисперсность исследуемых образцов вплоть до их неоднородности, например, наличия агрегатов гигантских размеров. Действительно, как следует из теории, асимметрия рассеяния прямо связана с размерами частиц: чем больше размеры

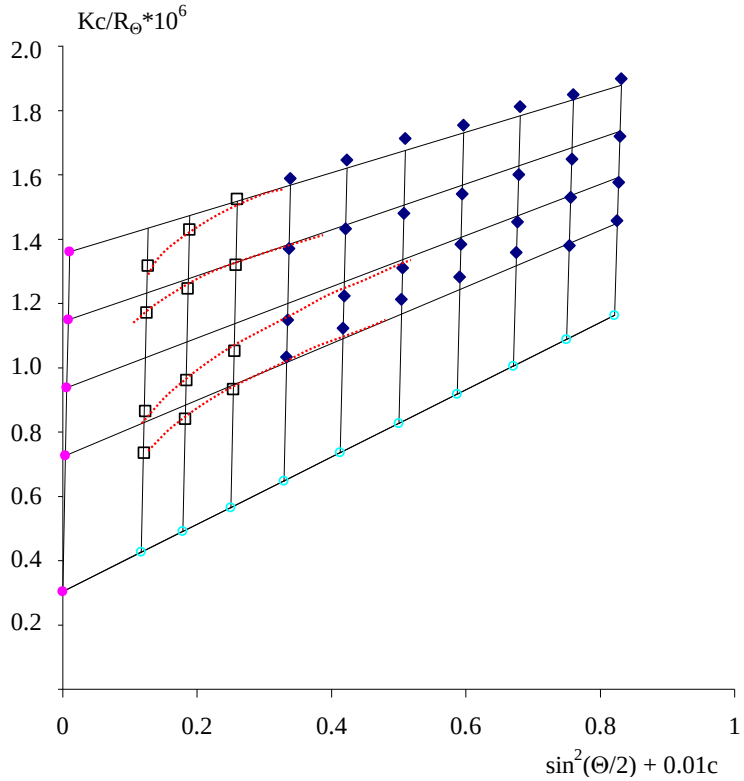


Рисунок 2.50 - Диаграмма Зимма для свободнорадикального ПЭ, полученного на основе М-МС. Точки, отмеченные квадратиками – исключены из расчетов, точки, отмеченные ромбиками, использованы для построения линий аппроксимаций.
$[M]_0$ =0,7 моль·л$^{-1}$. [NaCl] = 0,05 моль/л.

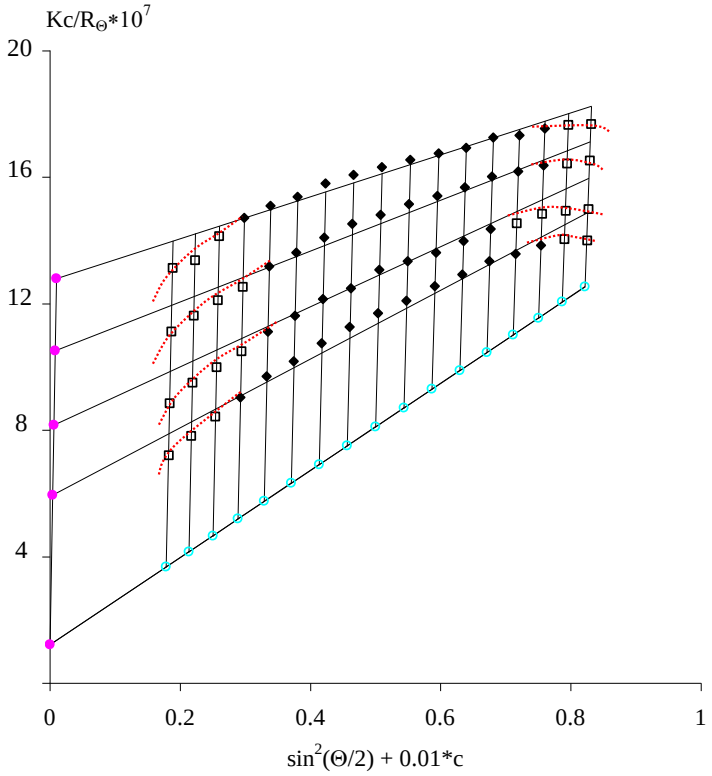


Рисунок 2.51 - Диаграмма Зимма для свободнорадикального ПЭ, полученного на основе М-ЭБ. Точки, отмеченные квадратиками – исключены из расчетов, точки, отмеченные ромбиками, использованы для построения линий аппроксимаций.
$[M]_0$ =1,6 моль/л. [NaCl] = 0,05 моль/л.

рассеивающих частиц, тем больше асимметрия. Из этого прямо следует, что частицы большего размера вносят больший вклад в рассеяние под малыми углами, а частицы меньшего размера – под большими. В то же время, наличие агрегатов, размер которых в разы превышает средние размеры основной фракции, делает бессмысленным, на наш взгляд, определение молекулярной массы образца.

Однако, как видно из данных динамического светорассеяния, приведенных на рисунке 2.52 в качестве примера для трех полиэлектролитов, полученных свободнорадикальной и матричной полимеризацией М-ЭБ, во всех случаях распределения частиц по размерам являются унимодальными. При этом характерной особенностью приведенных (и всех остальных распределений) является зависимость положения максимума от угла рассеяния, причем разброс в значениях эффективного размера зависит также от мольного соотношения мономер/ПАВ.

Так, например, для образца свободнорадикального ПЭ (распределения а-в на рисунке 2.40) эффективный размер рассеивающих частиц при 50^0 (R_{50}) составляет 59 нм, а эффективный размер рассеивающих частиц при 130^0 (R_{130}) – 43 нм. Для образца матричного ПЭ, полученного при эквимольном соотношении [М]/[ДДС] (распределения г-е на рисунке 2.40) R_{50} – 37 нм, а R_{130} – 31 нм. Для образца ПЭ, полученного в условиях пятикратного избытка мономера (распределения ж-и на рисунке 2.40), R_{50} и R_{130} составляют 51 нм и 41 нм соответственно. Аналогичные унимодальные распределения получены и для остальных исследованных полимеров. Следовательно, во всех изученных растворах существует только один сорт частиц, а расчет молекулярных масс этих полимеров с помощью диаграмм Зимма является обоснованным. Приведенные данные свидетельствуют о широком молекулярно-массовом распределении образцов. В доказательство этого предположения можно привести данные о зависимости обратного времени релаксации макромолекул от квадрата волнового вектора (рисунок 2.41), которая, как видно из рисунка, не является линейной.

Третьей возможной причиной искривления диаграмм Зимма может быть влияние третьего вириального коэффициента в термодинамически хороших растворителях. Третий вириальный коэффициент отражает межчастичное взаимодействие трех частиц на уровне сегментов.

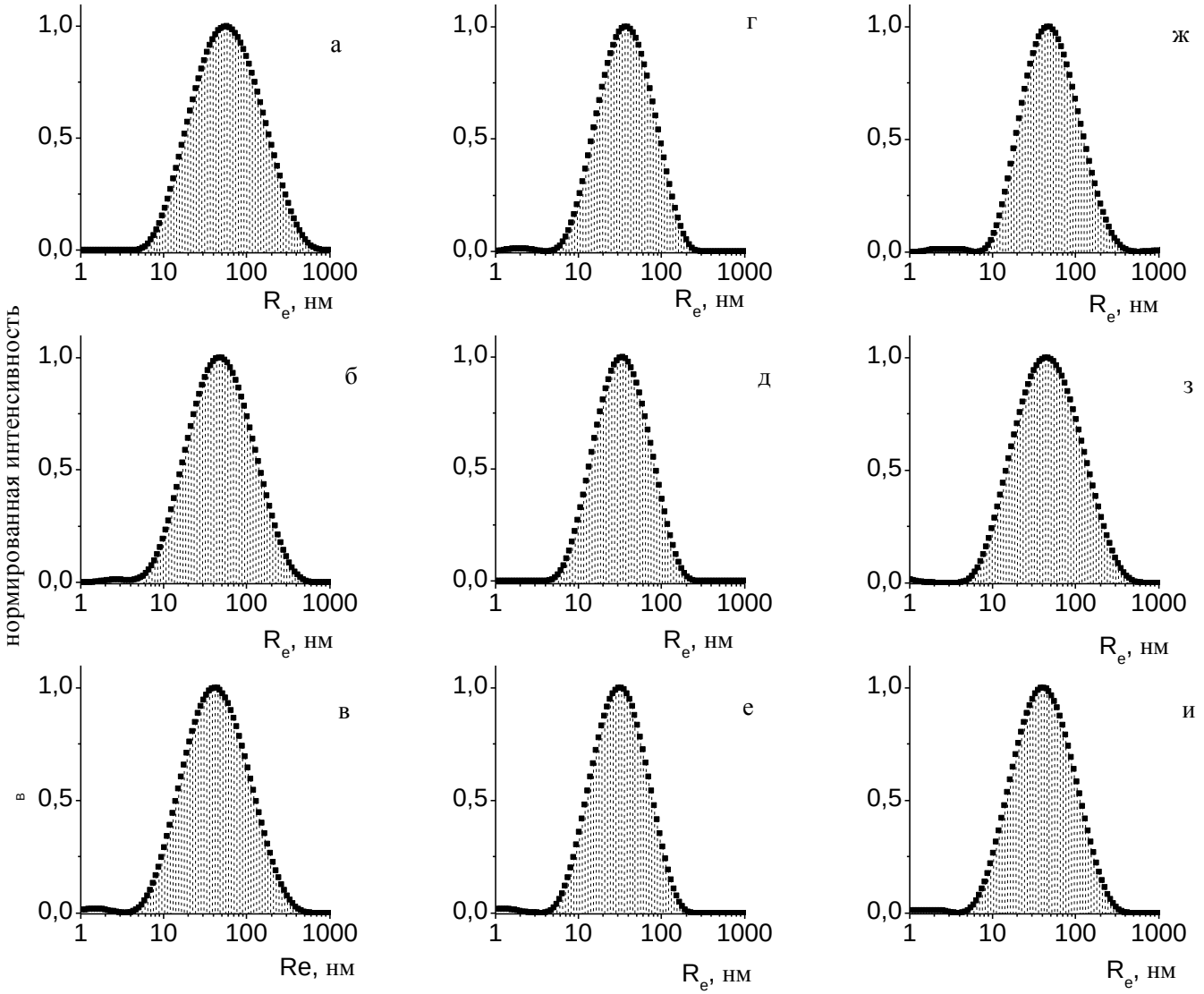


Рисунок 2.52 - Распределения частиц по размерам, восстановленные из автокорреляционных функций для ПЭ, полученных свободнорадикальной (***а*** - ***в***) и матричной (***г-и***) полимеризацией М-ЭБ. ***а*** - ***в*** – $[M]_0$ = 2 моль/л; ***г*** - ***е*** – [М]/[ДДС]=1, [ДДС] = 0,3 моль/л; ***ж*** - ***и*** - [М]/[ДДС]=8, [ДДС] = 0,2 моль/л; Углы рассеяния света: ***а, г, ж*** – 50^0, ***б, д, з*** – 90^0, ***в, е, и*** - 130^0, $C_{ПЭ}$ = 0,1 %

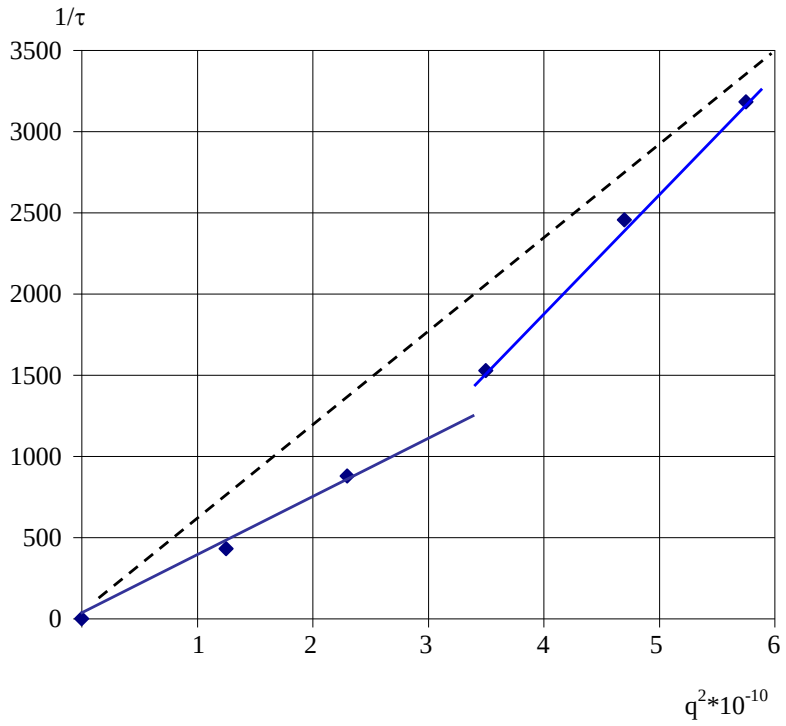


Рисунок 2.53 - Зависимость обратного времени релаксации макромолекул от квадрата волнового вектора для образца полиэлектролита, полученного свободнорадикальной полимеризацией М-ЭБ при начальной концентрации мономера 0,5 моль/л. $C_{ПЭ}$ = 0,04 %.

Известно, что в термодинамически хороших растворителях макромолекулы находятся в набухшем состоянии. Исследуемые полиэлектролиты являются сильноосновными и высокомолекулярными, поэтому, несмотря на то, что использование поддерживающего электролита в умеренной концентрации приводит к подавлению эффекта полиэлектролитного набухания, эта концентрация может оказаться недостаточной для компенсации электростатических взаимодействий. В результате размеры таких макромолекул будут сильно отличаться от среднестатистических. Используя известное соотношение, связывающее A_2 с характеристической вязкостью раствора ([η]) можно оценить значения коэффициента набухания клубков (α) [232]:

$$\ln\left[1+\frac{\sqrt{\pi}}{2}*(\alpha^2-1)\right]=\frac{27*\Phi}{\sqrt{32}*\pi*N_a}*\frac{M*A_2}{[\eta]},$$

где $\Phi = 2{,}1*10^{21}$ моль$^{-1}$

которые, в свою очередь, позволяют оценить значения показателя степени при ММ в уравнении Марка-Куна-Хаувинка (a) по соотношению [232]:

$$a=\frac{4*\alpha^2-3}{5*\alpha^2-3},$$

Рассчитанные значения α и a для полиэлектролитов, полученных полимеризацией М-ЭБ, представлены в таблице 2.12.

Таблица 2.12 – Влияние концентрации ПАВ и соотношения компонентов на коэффициент набухания макромолекул и показатель степени при молекулярной массе в уравнении Марка-Куна-Хаувинка полиэлектролитов, полученных свободнорадикальной и матричной полимеризацией М-ЭБ в мицеллярных растворах ДДС

[М]/[ДДС]	[ДДС], моль/л	[М], моль/л	α	a
-	0	1,6	3,07	0,79
-	0	2,0	4,19	0,79
10	0,1	1,0	3,04	0,79
15	0,1	1,5	2,24	0,77
20	0,1	2,0	2,48	0,78
1	0,3	0,3	2,01	0,77
3	0,3	0,9	2,33	0,78

Примечание: инициатор – третбутилпероксипропанол-2

Данные, приведенные в таблице показывают, что макромолекулы исследуемых полиэлектролитов представляют собой сильно набухшие, проницаемые для растворителя клубки, о чем свидетельствуют большие значения коэффициентов набухания. Так, для полиэлектролита, полученного свободнорадикальной полимеризацией М-ЭБ при начальной концентрации мономера 2 М, коэффициент набухания составляет 4.19. Не исключено, что при таких коэффициентах набухания макромолекулы, действительно, могут оказывать взаимное влияние друг на друга, что приведет к увеличению третьего вириального коэффициента и искривлению диаграмм Зимма. Для подтверждения этого предположения образец полиэлектролита, диаграмма Зимма для которого представлена на рисунке 2.50, был исследован при более высокой концентрации хлорида натрия (рисунок 2.54).

Видно, что увеличение концентрации низкомолекулярного электролита в 50 раз приводит к спрямлению зависимостей Kc/R_θ от $[\sin^2(\theta/2)+ac]$. Однако необходимо

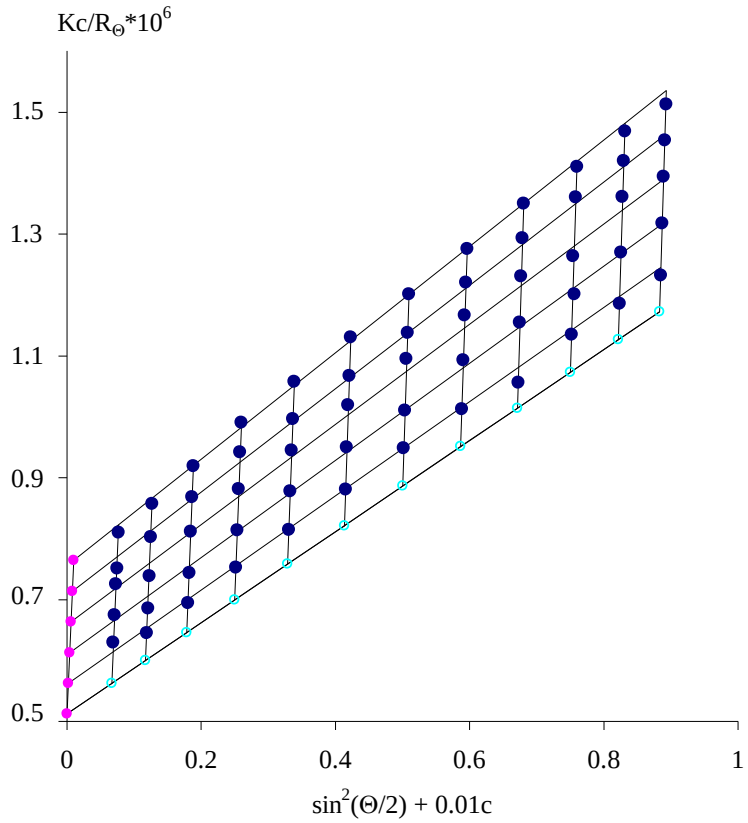


Рисунок 2.54 - - Диаграмма Зимма для свободнорадикального ПЭ, полученного на основе М-МС. $[M]_0$ =0,7 моль/л. [NaCl] = 1.0 моль/л.

отметить очень сильную угловую зависимость линий аппроксимации на представленной диаграмме Зимма, что может свидетельствовать о том, что в искривление зависимостей Kc/R_θ от $[\sin^2(\theta/2)+ac]$ вносит вклад не только третий вириальный коэффициент, но и полидисперсность образцов. *Косвенными* доказательствами являются несколько фактов:

Во-первых, степень искривления зависимостей Kc/R_θ от $[\sin^2(\theta/2)+ac]$ для образцов полиэлектролитов, полученных полимеризацией М-ЭБ в мицеллярных растворах ДДС, зависит от мольного соотношения М-ЭБ/ДДС. В качестве примера на рисунках 2.55 и 2.56 представлены диаграммы Зимма для двух образцов полиэлектролитов. Видно, что степень искривления зависимостей Kc/R_θ от $[\sin^2(\theta/2)+ac]$ на диаграмме Зимма для образца ПЭ, полученного при эквимольном соотношении компонентов, существенно меньше, чем для образца ПЭ, полученного в условиях восьмикратного избытка мономера. Диаграмма Зимма для этого образца практически идентична диаграмме Зимма для ПЭ, полученного свободнорадикальной полимеризацией.

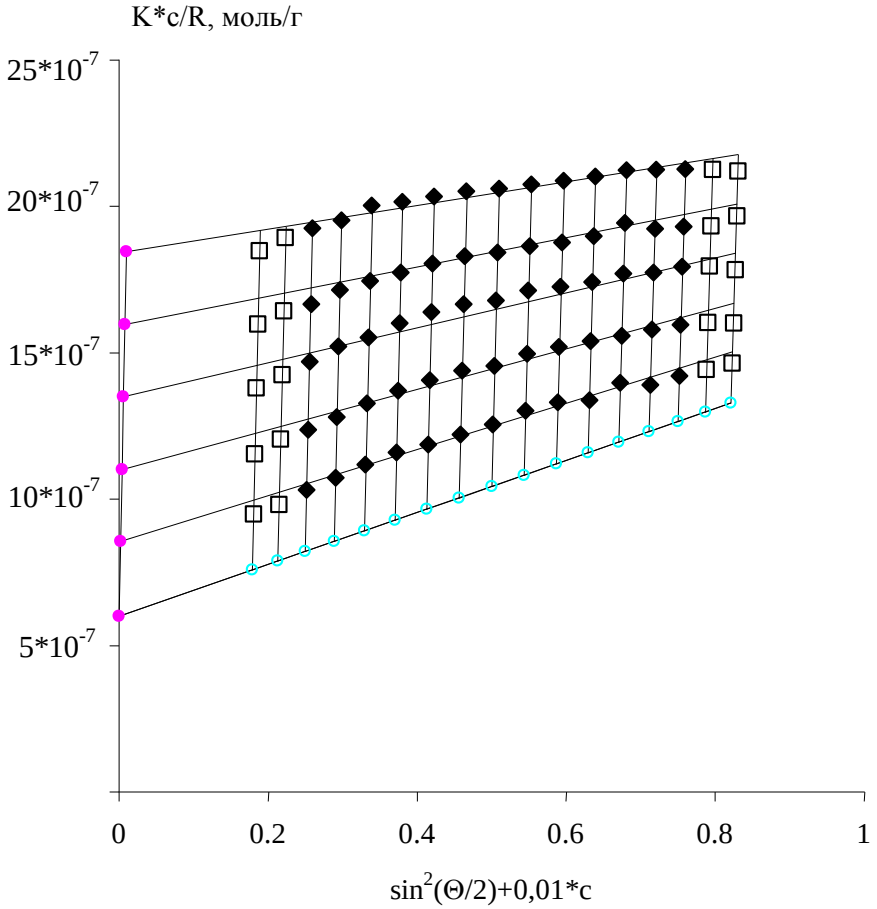


Рисунок 2.55 - Диаграмма Зимма для матричного ПЭ, полученного на основе М-ЭБ. Точки, отмеченные квадратиками – исключены из расчетов, точки, отмеченные ромбиками, использованы для построения линий аппроксимаций. [М]/[ДДС] = 1, [ДДС] = 0,3 моль/л

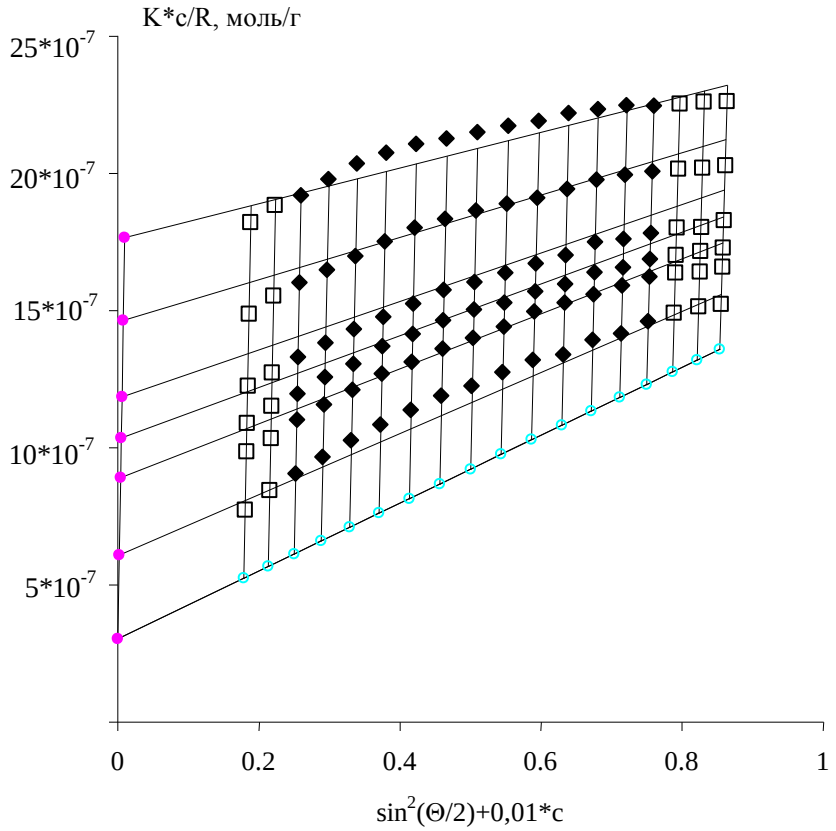


Рисунок 2.56 - Диаграмма Зимма для матричного ПЭ, полученного на основе М-ЭБ. Точки, отмеченные квадратиками – исключены из расчетов, точки, отмеченные ромбиками, использованы для построения линий аппроксимаций. [М]/[ДДС] = 8, [ДДС] = 0,2 моль/л

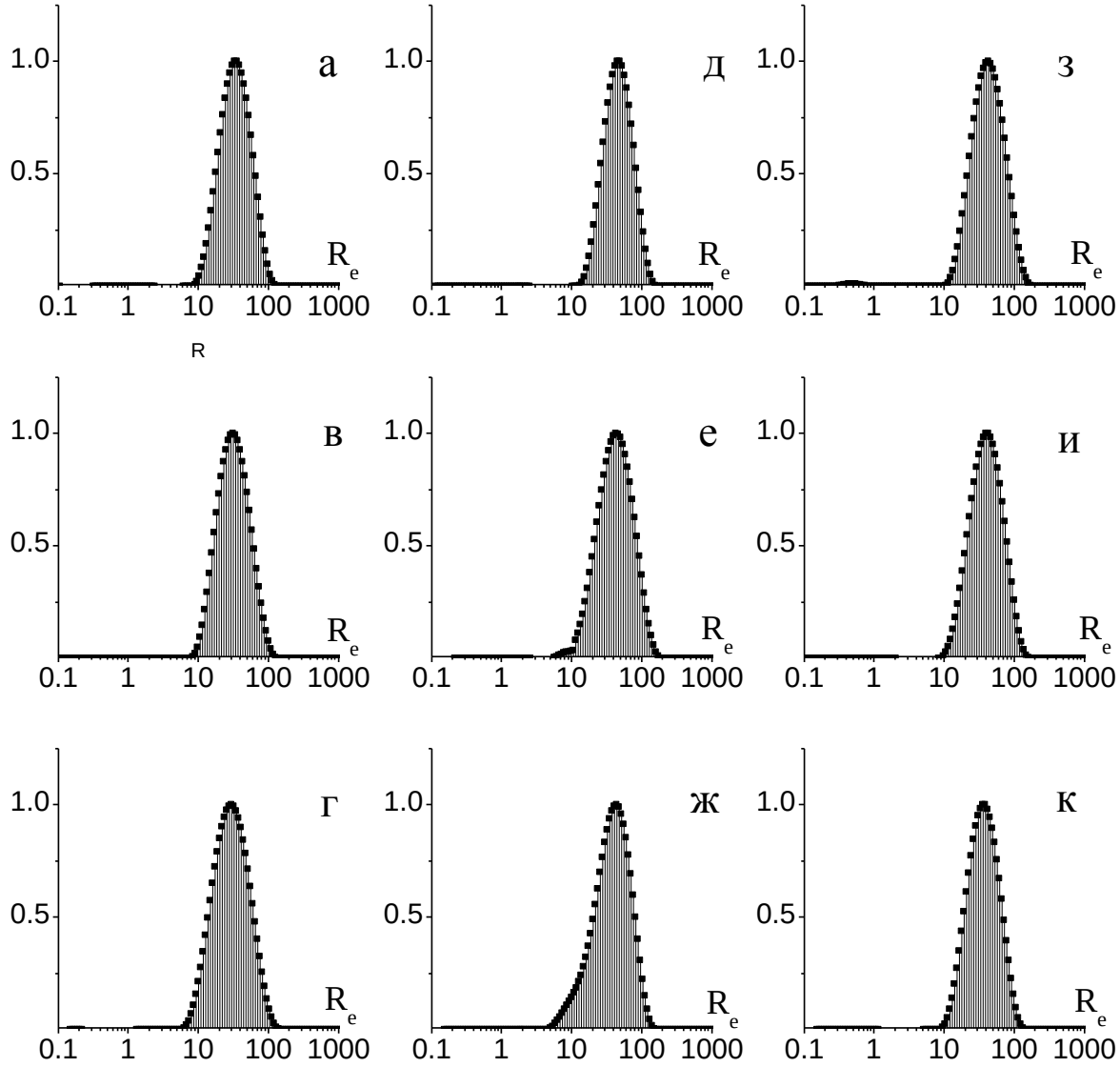
Во-вторых, даже при использовании 1 М хлорида натрия в качестве растворителя и использовании инициатора 2,2’–азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида, который заведомо дает ме́ньшую полидисперсность и, несмотря на то, что значения коэффициента набухания макромолекул в этих условия существенно меньше (таблица 2.13), для образцов полиэлектролитов, полученных полимеризацией М-МС в мицеллярном растворе ДДС, на гистограммах распределения частиц по размерам сохраняется зависимость эффективного размера от угла (рисунок 2.57) и нелинейность зависимости обратного времени релаксации от квадрата волнового вектора (рисунок 2.58).

Таблица 2.13 – Влияние концентрации ПАВ и соотношения компонентов на коэффициент набухания макромолекул и показатель степени при молекулярной массе в уравнении Марка-Куна-Хаувинка полиэлектролитов, полученных свободнорадикальной и матричной полимеризацией М-МС в мицеллярных растворах ДДС

[М]/[ДДС]	[ДДС], моль/л	[М], моль/л	α	a
-	0	0,5	1,55	0,73
1	0,1	0,1	1,35	0,70
5	0,1	0,5	1,60	0,74
2	0,2	0,4	1,53	0,73
5	0,2	1,0	1,65	0,74
0,5	0,3	0,15	1,72	0,75
1	0,3	0,3	1,87	0,76
2	0,3	0,6	2,13	0,77
5	0,3	1,5	1,96	0,76

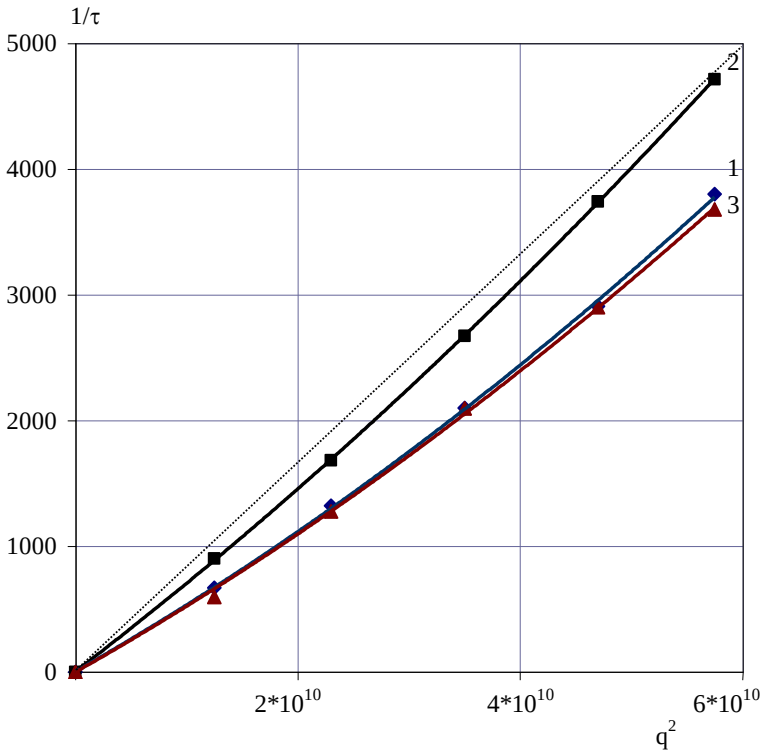
Примечание: инициатор - 2,2’–азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид

В тоже время, обращает на себя внимание тот факт, что разброс в значениях эффективного радиуса зависит от условий проведения полимеризации: соотношения [М]/[ПАВ] (рисунок 2.59), концентрации и длины алкильного фрагмента ПАВ (таблица 2.14). Так, например, для образцов ПЭ, полученных при соотношении [М]/[ДДС] 0,5 и 5 эффективные размеры рассеивающих частиц при 50^0 (R_{50}) составляют 47 и 42 нм, а



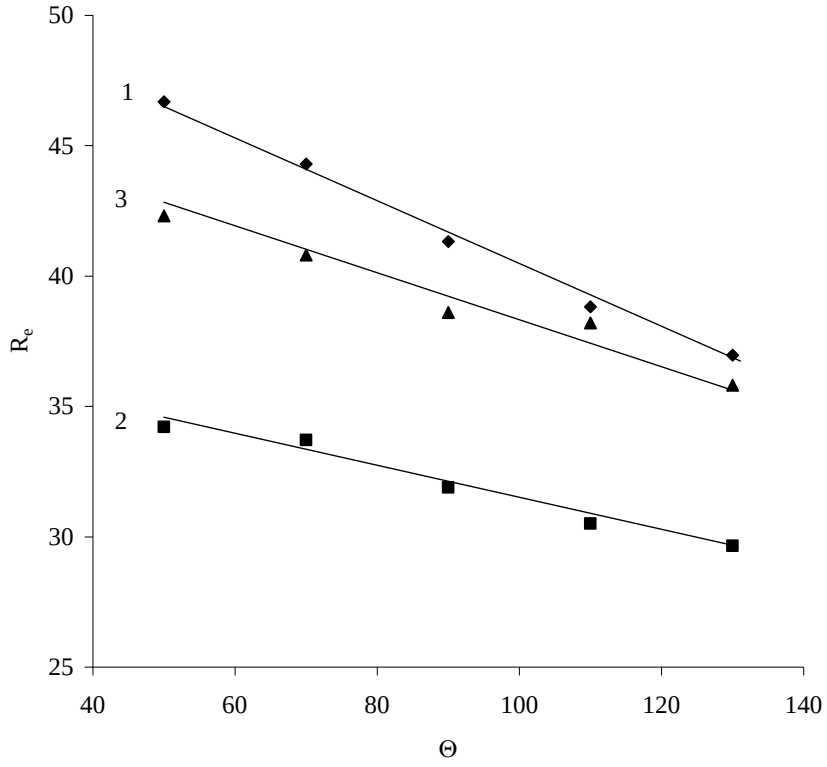
(***а*** – ***г***) – [М-МС]/[ДДС] = 1; (***д*** – ***ж***) – [М-МС]/[ДДС] = 0,5; (***з*** – ***к***) – [М-МС]/[ДДС] = 5;
Углы рассеяния света: 50^0 (***а***, ***д***, ***з***); 90^0 (***в***, ***е***, ***и***); 130^0 (***г***, ***ж***, ***к***).

Рисунок 2.57 - Распределения частиц по размерам, восстановленные из автокорреляционных функций ПЭ, полученных полимеризацией М-МС в мицеллярном растворе ДДС (0,1 моль/л).



[ДДС], мМ: 1 - 100; 2- 200; 3 – 300.

Рисунок 2.58 – Зависимость обратного времени релаксации макромолекул от квадрата волнового вектора для образцов, полученных полимеризацией М-МС в мицеллярных растворах ДДС различной концентрации в условиях эквимольного соотношения компонентов. $C_{пэ}$ = 0,06 %.



[М-МС]/[ДДС]: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 5.

Рисунок 2.59 – Зависимость эффективного размера макромолекул от угла рассеяния света. [ДДС] = 100 мМ. [ПЭ] = 0,06 %.

эффективные размеры рассеивающих частиц при 130^0 (R_{130}) – 37 и 36 нм соответственно. В тоже время для образца, полученного в условиях эквимольного соотношения компонентов, R_{50} и R_{130} составляют 34 и 30 нм соответственно. Качественно аналогичные результаты дает увеличение концентрации ДДС до 200 мМ и его замена на ДС. При дальнейшем увеличении концентрации ДДС и замене ДДС на ОС разброс в значениях эффективного радиуса практически не зависит от соотношения [М]/[ДДС].

Таблица 2.14 – Зависимость эффективного размера макромолекул от соотношения [М-МС]/[ДДС]*

[М], мМ	[ДДС], мМ	[М]/[ДДС]	R_{50}, нм	R_{130}, нм	R_{50}/R_{130}
ДДС					
0,05	100	0,5	47	37	1,27
0,1		1	34	30	1,13
0,2		2	49	33	1,48
0,5		5	42	36	1,17
0,1	200	0,5	53	38	1,40
0,2		1	50	38	1,31
0,4		2	43	34	1,26
1		5	53	40	1,33
0,15	300	0,5	38	31	1,23
0,3		1	46	37	1,24
0,6		2	46	35	1,31
1,5		5	61	43	1,42
ДС					
0,1	200	0,5	31	27	1,15
0,2		1	39	33	1,18
1		5	58	43	1,35
ОС					
0,2	200	1	56	38	1,47
0,4		2	53	37	1,43
1		5	57	44	1,30

* - 1М NaCl, 25 ^{o}C.

Поскольку при использовании 0,05 М хлорида натрия в качестве растворителя для исследуемых ПЭ зависимости Kc/R_θ от $[\sin^2(\theta/2)+ac]$ являются нелинейными на малых и больших углах, то эти углы не учитывались при расчете M_w, среднеквадратичного радиуса инерции (R_g) и второго вириального коэффициента (A_2). Однако, здесь необходимо отметить, что определенные таким способом характеристики, являются, в известной степени, кажущимися. Результаты расчетов M_w, R_g и A_2 для всех изученных образцов представлены в таблицах 2.17, а в таблице 2.18 − результаты динамического светорассеяния.

Из представленных в таблицах 2.15 и 2.16 данных видно, что M_w ПЭ, полученных полимеризацией в присутствии ПАВ значительно меньше, чем M_w свободнорадикальных ПЭ, причем наибольшее уменьшение M_w характерно для образцов ПЭ, полученных при эквимольном соотношении реагентов. Увеличение соотношения [М-МС]/[ДДС] приводит к росту M_w, что косвенно подтверждает нашу гипотезу о включении избыточного мономера, полученного по механизму свободнорадикальной полимеризации в растворе в состав растворимых полимеризатов. Положительные значения второго вириального коэффициента свидетельствуют о том, что для всех изученных ПЭ, 0.05 моль·л$^{-1}$ раствор NaCl является термодинамически хорошим растворителем. С уменьшением M_w наблюдается слабо выраженная тенденция к увеличению значений A_2. Однако, из литературы известно, что зависимость A_2 от M_w для полиэлектролитов значительно слабее, чем для нейтральных полимеров. При невысоких концентрациях поддерживающего электролита A_2 практически не зависит от M_w и очень слабо зависит при высоких концентрациях поддерживающего электролита. Коэффициент диффузии макромолекул закономерно увеличивается с уменьшением размеров макромолекул (молекулярной массы полиэлектролита).

В таблице 2.16 также представлены значения отношения среднеквадратичного радиуса инерции к гидродинамическому радиусу макромолекул. Оценка этого отношения является одной из возможных характеристик формы макромолекул в растворе. Так, макромолекулы в конформации среднестатистического клубка характеризуются отношением R_g/R_h в термодинамически хороших растворителях от 1,78 для монодисперсных частиц до 2,05 – для полидисперсных.

Таблица 2.15 - Влияние концентрации ПАВ и соотношения компонентов на среднемассовую молекулярную массу, среднеквадратичный радиус инерции и второй вириальный коэффициент полиэлектролитов, полученных свободнорадикальной и матричной полимеризацией ионогенных мономеров в мицеллярных растворах ДДС

[М]/[ДДС]	[ДДС], моль/л	[М], моль/л	$M_w \cdot 10^{-6}$	R_g, нм	$A_2 \cdot 10^4$, $см^3 \cdot моль/г^2$
М-ЭБ					
0	0	0,5	3,2	125	4,9
		1,6	8,2	220	5,8
		2,0	13,5	282	5,7
1	0,1	0,1	1,4	78	5,2
	0,3	0,3	1,7	80	6,2
	0,4	0,4	1,3	78	8,9
	0,5	0,5	1,9	90	6,6
3	0,3	0,9	2,2	94	5,3
	0,4	1,2	2,3	112	7,2
	0,5	1,5	2,0	96	7,4
5	0,1	0,5	3,5	134	6,0
	0,2	1,0	2,5	123	6,6
	0,3	1,5	3,0	124	5,9
	0,4	2,0	7,0	200	7,0
	0,5	2,5	3,3	153	6,7
10	0,1	1,0	5,3	189	8,3
	0,2	2,0	8,0	207	6,2

Продолжение таблицы 2.15

[М]/[ДДС]	[ДДС], моль/л	[М], моль/л	$M_w \cdot 10^{-6}$	R_g, нм	$A_2 \cdot 10^4$, $см^3 \cdot моль/г^2$
М-МС					
-	0	0,7	4,2	145	5,6
		1,0	6,7	192	5,5
		1,5	5,0	168	5,0
7	0,1	0,7	2,5	87	9,1
10		1,0	1,3	96	5,1
4	0,25	1,0	0,5	49	7,4
5		1,5	1,1	73	5,6
3	0,5	1,5	1,2	88	6,6
5		2,5	5,5	191	7,7
М-БХ					
0	0	2,0	3,2	93	2,8
6,7	0,3	2,0	1,4	76	3,9
5	0,4	2,0	1,4	83	4,3
4	0,5	2,0	1,2	76	2,8

Изменение конформации макромолекул (их разворачивание, вплоть до жестких цилиндров) приводит к росту этого значения, и оно становится заметно больше двух. Данные, представленные в таблице показывают, что для полиэлектролитов полученных свободнорадикальной полимеризацией, а также для полиэлектролитов, полученных при высокой концентрации ДДС (> 0.3 М) отношение R_g/R_h больше 2,5, в то время как полиэлектролиты, полученные в условиях эквимольного соотношения компонентов и при концентрациях ДДС ≤ 0,3 М характеризуются отношением R_g/R_h – 2,0. Увеличение мольного соотношения мономер/ПАВ также приводит к росту значения отношения R_g/R_h.

Таблица 2.16 - Влияние концентрации ПАВ и соотношения компонентов на гидродинамический радиус и коэффициент диффузии полиэлектролитов, полученных свободнорадикальной и матричной полимеризацией ионогенных мономеров в мицеллярных растворах ДДС

[М]/[ДДС]	[ДДС], моль/л	[М], моль/л	R_h, нм	$(D_Z)_0 \cdot 10^8$, $см^2/с$	R_g/R_h
М-ЭБ					
0	0	1,6	51	4,76	4,31
		2,0	53	4,62	5,32
1	0,1	0,1	40	6,13	1,95
	0,3	0,3	39	6,29	2,05
	0,4	0,4	36	6,83	2,17
	0,5	0,5	42	5,82	2,14
3	0,3	0,9	50	4,85	1,88
	0,4	1,2	44	5,52	2,55
	0,5	1,5	44	5,61	2,18
5	0,2	1,0	48	5,11	2,56
	0,3	1,5	51	4,79	2,43
	0,4	2,0	51	4,75	3,92
	0,5	2,5	50	4,85	3,06
10	0,1	1,0	51	4,83	3,71
	0,2	2,0	51	4,76	4,06

Продолжение таблицы 2.16

[М]/[ДДС]	[ДДС], моль/л	[М], моль/л	R_h, нм	$(D_Z)_0 \cdot 10^8$, $см^2/с$	R_g/R_h
М-МС					
7	0,1	0,7	35	6,91	2,49
10		1,0	39	6,35	2,46
4	0,25	1,0	24	10,20	2,04
5		1,5	34	7,16	2,15
3	0,5	1,5	34	7,27	2,59
5		2,5	42	5,81	4,55
М-БХ					
6,7	0,3	2,0	37	6,54	2,05
5	0,4	2,0	45	5,41	1,84
4	0,5	2,0	38	6,49	2,00

Обращает на себя внимание тот факт, что полиэлектролиты с высокими значениями отношения R_g/R_h имеют очень большие значения среднеквадратичного радиуса инерции. Поскольку среднеквадратичный радиус инерции, является *z*-средней величиной, определяемой из угловой зависимости, он оказывается крайне чувствительным даже к незначительному количеству высокомолекулярных фракций. Поэтому можно полагать, что увеличение соотношения R_g/R_h свидетельствует об увеличении полидисперсности полиэлектролитов в указанных условиях.

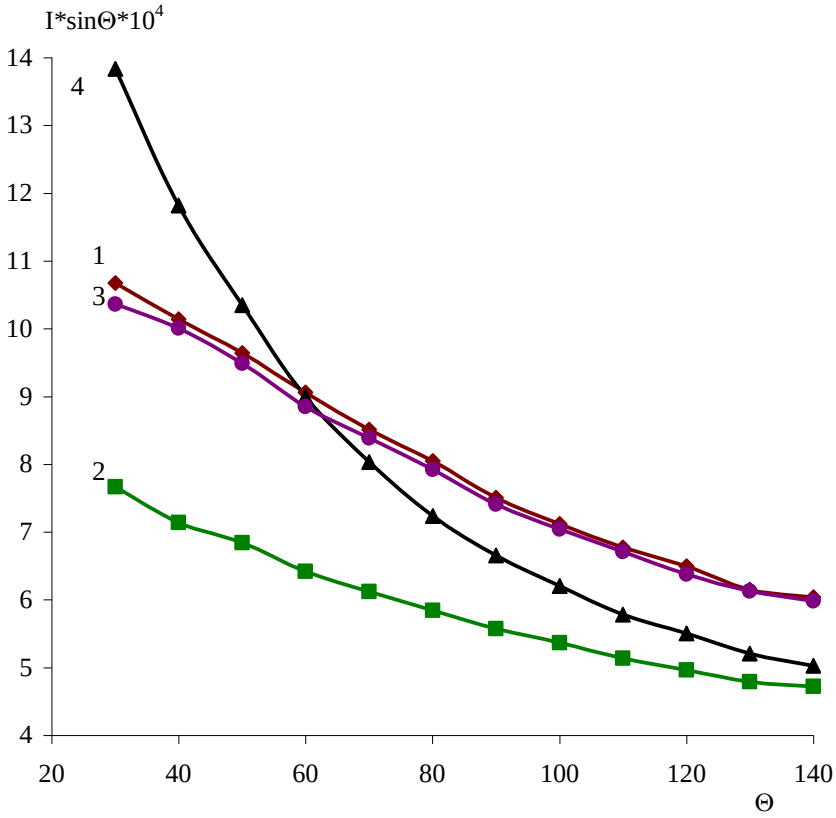
Поскольку полиэлектролиты, получаемые свободнорадикальной полимеризацией в условиях инициирования инициатором - 2,2’–азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлоридом, по-видимому, получаются менее полидисперсными, то для оценки влияния длины алкильного фрагмента ПАВ на молекулярно-массовые характеристики полиэлектролитов, полимеризация в мицеллярных растворах ПАВ была проведена в присутствии этого инициатора. Исследования молекулярно-массовых характеристик полиэлектролитов проводили в 1М

растворе хлорида натрия для нивелирования вклада третьего вириального коэффициента.

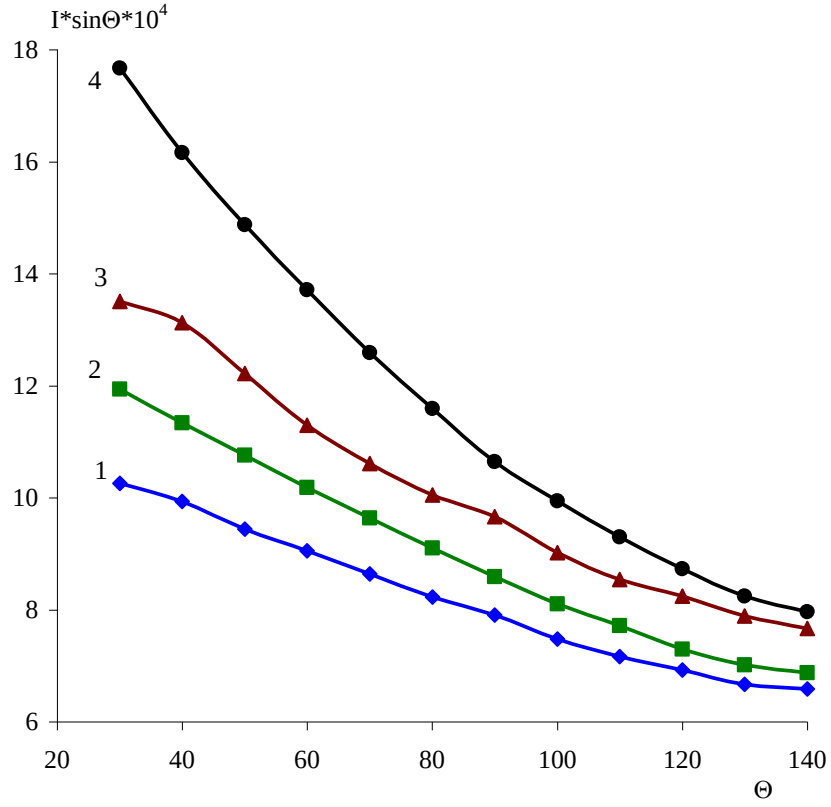
На рисунке 2.59а и 2.59б в качестве примера приведены типичные индикатрисы рассеяния для образцов, полученных полимеризацией М-МС в присутствии ДДС при различных концентрациях мономера и ПАВ, а в таблице 2.17 приведены значения коэффициента асимметрии (I_{40}/I_{140}), напрямую связанного с размерами рассеивающих частиц, для всех синтезированных в работе ПЭ.

Таблица 2.17 – Асимметрия рассеяния I_{40}/I_{140} для ПЭ, полученных полимеризацией М-МС в мицеллярных растворах ПАВ в различных условиях

[М], мМ	[ПАВ], мМ	[М]/[ПАВ]	I_{40}/I_{140}
ДДС			
0,05	100	0,5	1,68
0,10		1	1,51
0,20		2	2,35
0,50		5	1,67
0,10	200	0,5	2,10
0,20		1	2,44
0,40		2	1,66
1,00		5	1,90
0,15	300	0,5	1,51
0,30		1	1,65
0,60		2	1,71
1,50		5	2,03
ДС			
0,10	200	0,5	1,45
0,20		1	1,68
1,00		5	1,89
ОС			
0,20	200	1	1,94
0,40		2	2,01
1,00		5	1,96



а)



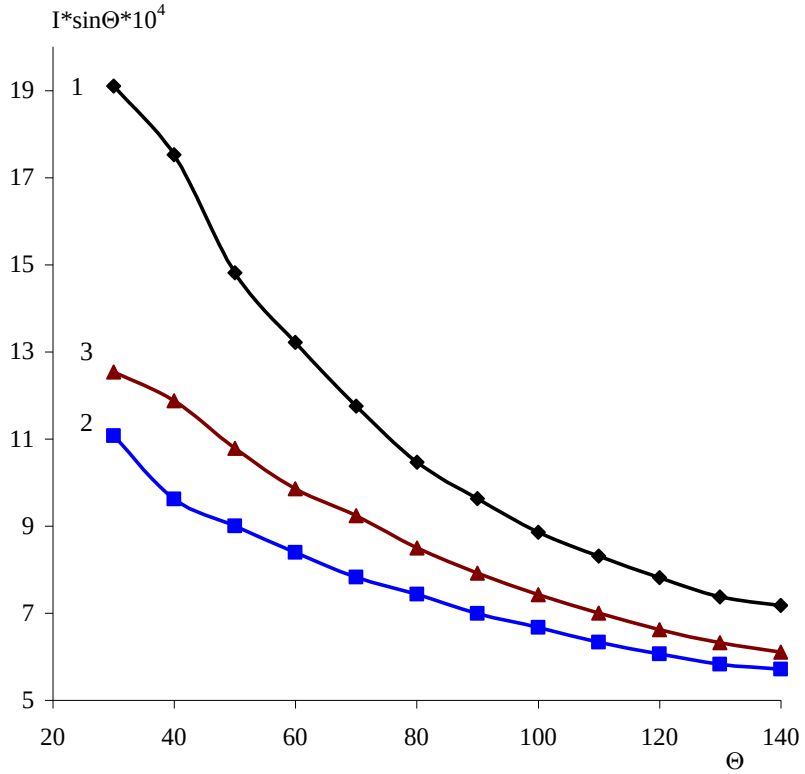
б)

[М-МС]/[ДДС]: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 5.

Рисунок 2.59 – Индикатрисы рассеяния для ПЭ, полученных полимеризацией М-МС в мицеллярном растворе ДДС. а) [ДДС] = 100 мМ, б) [ДДС] = 300 мМ. [ПЭ] = 1 %.

Так же как и в случае полиэлектролитов, полученных полимеризацией в присутствии инициатора трет.-бутилпероксипропанола-2, для всех образцов синтезированных ПЭ, независимо от соотношения [М]/[ДДС] и концентрации ПАВ, характерна сильная асимметрия рассеяния, которая заметно меньше для образца, полученного при эквимольном составе полимеризационной среды (рисунок 2.59а, кривая 2). Введение в реакционную среду бóльшего количества ПАВ ([ДДС] = 300 мМ, рисунок 2.59б) кардинально меняет характер зависимостей индикатрис рассеяния. С увеличением соотношения [М]/[ДДС] наблюдается постепенный рост асимметрии, свидетельствующий о прогрессивном росте размеров рассеивающих частиц.

Влияние длины алкильного фрагмента ПАВ проиллюстрировано на рисунке 2.60, на котором приведены индикатрисы рассеяния для образцов ПЭ, полученных в условиях эквимольного соотношения мономера и ПАВ. Из данных, представленных на рисунке, видно, что длина алкильного фрагмента ПАВ также оказывает влияние на степень асимметрии. Наименьшая степень асимметрии характерна для образца ПЭ, полученного в присутствии ДС.



ПАВ: 1 – ДДС; 2 – ДС; 3 – ОС.

Рисунок 2.60 – Индикатрисы рассеяния для ПЭ, полученных полимеризацией М-МС в мицеллярных растворах алкилсульфатов натрия. [ПАВ] = 200 мМ. [ПЭ] = 1 %. [М-МС]/[ПАВ] = 1.

В качестве примера на рисунке 2.61 представлена диаграмма Зимма для образца ПЭ, полученного при концентрации ДДС 100 мМ и соотношения [М]/[ДДС] = 0,5, а в таблице 2.18 представлены результаты расчетов M_w, среднеквадратичного радиуса инерции (R_g) и второго вириального коэффициента (A_2) для всех синтезированных образцов ПЭ. Отличие этой диаграммы Зимма, как и всех диаграмм Зимма для полиэлектролитов, синтезированных в этих условиях, от приведенных на рисунках 2.38 и 2.51 заключается в том, что зависимости Kc/R_θ от $[\sin^2(\theta/2)+ac]$ являются линейными во всем диапазоне исследованных углов рассеяния.

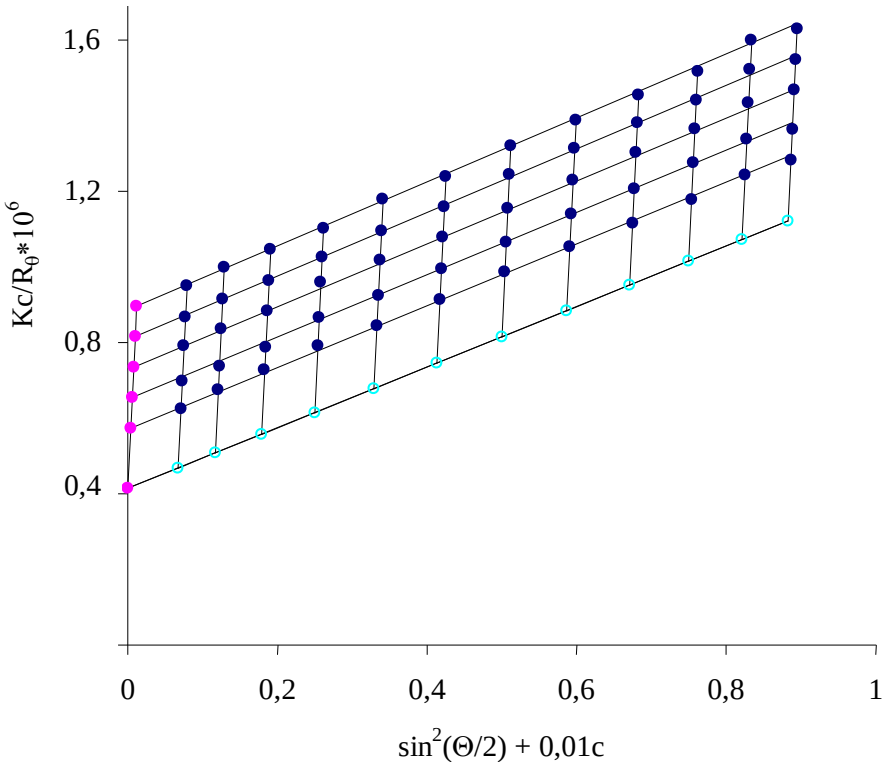


Рисунок 2.61 – Диаграмма Зимма для образца ПЭ, полученного полимеризацией М в мицеллярном растворе ДДС. [М] = 50 мМ, [ДДС] = 100 мМ. [NaCl] = 1 моль/л, 25 ^oC.

Данные, приведенные в таблице 2.18, показывают, что независимо от концентрации ПАВ, длины алкильного фрагмента ПАВ и соотношения [М-МС]/[ПАВ], синтезированные ПЭ являются высокомолекулярными и их среднемассовая молекулярная масса, M_w, составляет 10^5 - 10^6. При этом зависимость M_w от мольного соотношения мономер/ПАВ является экстремальной. В зависимости от концентрации ПАВ и длины его алкильного фрагмента при 0,5 ≤ [М-МС]/[ДДС] ≤ 2 M_w синтезированных ПЭ минимальна. Обращает на себя внимание, что при концентрации ДДС 300 мМ мольное соотношение [М-МС]/[ПАВ] не оказывает влияния на M_w, а при

соотношениях [М-МС]/[ДДС] 0,5 и 1, в пределах ошибки определения M_w методом Зимма (10 - 15 %), молекулярные массы синтезированных ПЭ сопоставимы.

Таблица 2.18 – Влияние отношения [М-МС]/[ПАВ], концентрации и природы ПАВ на молекулярно-массовые характеристики синтезированных ПЭ*

[М], мМ	[ПАВ], мМ	$\frac{[М]}{[ПАВ]}$	M_w*10^{-6}	R_g, нм	A_2*10^4, $см^3 \cdot моль/г^2$	R_h, нм	R_g/R_h	D_0*10^8, $см^2/с$
ДДС								
50	100	0,5	2,4	89	1,98	42	2,1	5,9
100		1,0	0,9	55	1,58	30	1,8	8,3
200		2,0	-	-	-1,78	-	-	-
500		5,0	1,8	85	1,73	39	2,2	6,3
100	200	0,5	-	-	-0,18	-	-	-
200		1,0	-	-	-0,95	-	-	-
400		2,0	1,7	76	1,55	38	2,0	6,4
1000		5,0	2,6	97	1,58	40	2,4	6,3
150	300	0,5	1,7	67	1,78	36	1,9	6,9
300		1,0	1,4	86	2,61	41	2,1	6,0
600		2,0	2,7	95	2,04	40	2,4	6,2
1500		5,0	4,8	131	1,57	50	2,6	4,9
ДС								
100	200	0,5	0,7	55	1,45	27	2,0	9,0
200		1,0	2,2	65	1,83	31	2,1	7,8
1000		5,0	2,9	102	1,51	48	2,1	5,1
ОС								
200	200	1,0	2,2	103	1,84	46	2,2	5,3
400		2,0	1,9	93	1,38	44	2,1	5,6
1000		5,0	3,4	99	0,91	45	2,2	5,4

* - 1М NaCl, 25 ^oC.

Использование ДС в качестве ПАВ в условиях эквимольного соотношения компонентов позволяет получать более высокомолекулярные ПЭ, по сравнению с использованием ДДС в качестве ПАВ.

Экспериментальные значения второго вириального коэффициента также представлены в таблице 2.20. Видно, что для большинства синтезированных полиэлектролитов значения A_2 положительны. Исключения составляют три образца для которых второй вириальный коэффициент оказался отрицательным, что не позволило определить их молекулярно-массовые характеристики. Отметим, что эти образцы получены при оптимальных условиях: соотношение мономер/ПАВ и концентрация ПАВ. По-видимому, молекулярная масса этих образцов уменьшается настолько значительно, что 1М раствор хлорида натрия оказывается для них термодинамически плохим.

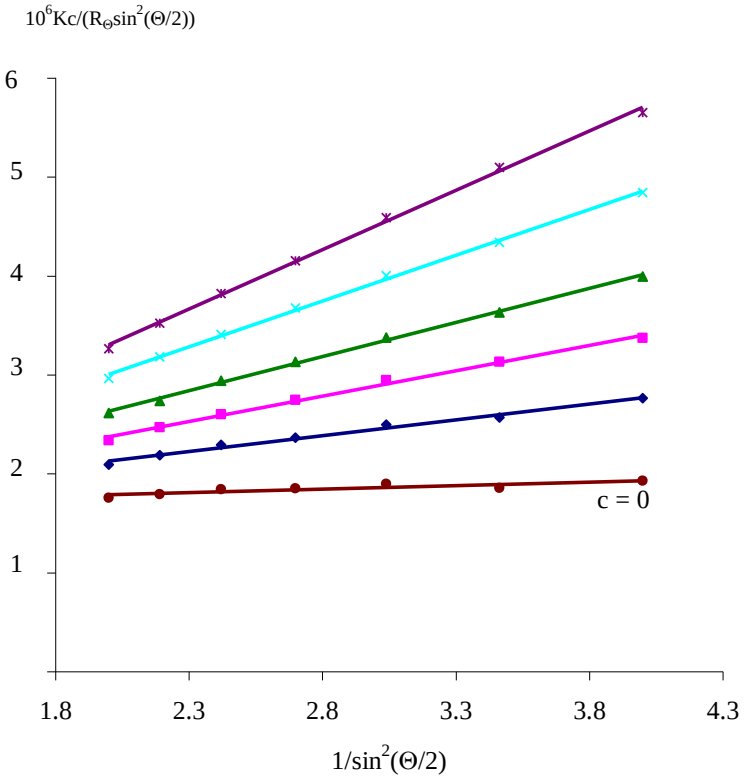
В таблице 2.18 также представлены результаты исследований, проведенных методом динамического светорассеяния: гидродинамический радиус макромолекул, коэффициент диффузии, отношения R_g/R_h, позволяющие оценить параметр формы макромолекул. Видно, что коэффициент диффузии макромолекул закономерно увеличивается с уменьшением размеров макромолекул (молекулярной массы полимера). Значения R_g/R_h для ПЭ, полученных свободнорадикальной полимеризацией, а также в условиях большого избытка мономера или использования ОС в качестве ПАВ составляют 2,4 – 2,6.

Резюмируя полученные результаты, можно отметить, что увеличение концентрации фонового электролита и замена трет.-бутилпероксипропанола-2 на 2,2’–азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид *не приводит* к качественным изменениям данных статического и динамического светорассеяния. Данные по вискозиметрии и молекулярным массам, полученные методом статического рассеяния, полностью соответствуют данным динамического светорассеяния: уменьшение молекулярных масс полимеров коррелирует с уменьшением их размеров. Кроме того, уменьшение угловой зависимости эффективного размера рассеивающих частиц для полимеров, полученных в эквимольных смесях мономер/ПАВ, дают основание предположить, что реализация полимеризации по матричному механизму приводит к снижению полидисперсности образцов. Последнее предположение, несомненно, требует подтверждения независимыми методами, например, ГПХ.

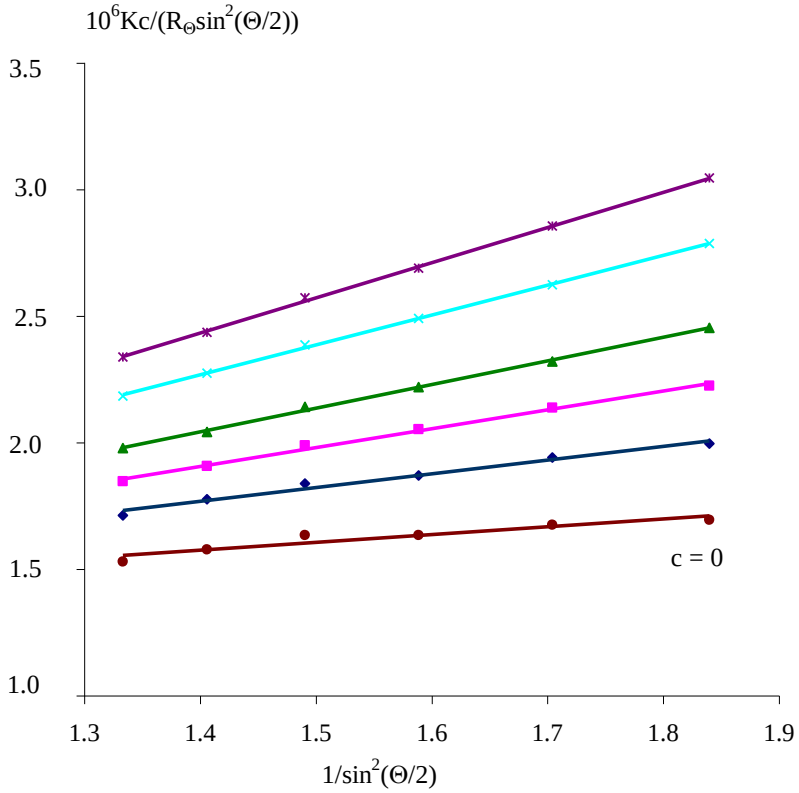
2.7 Оценка полидисперсности полиэлектролитов, полученных полимеризацией ионогенных мономеров в мицеллярных растворах противоположно заряженного ПАВ

Результаты, полученные методами динамического и статического светорассеяния, однозначно показывают, что полидисперсность полиэлектролитов, полученных матричной полимеризацией в мицеллярных растворах ПАВ отличается от полидисперсности полиэлектролитов, полученных свободнорадикальной полимеризацией. Поэтому оценка полидисперсности синтезированных полиэлектролитов представляется необходимым этапом работы.

Необходимо отметить, что использование гель-проникающей хроматографии, которая обычно используется для определения коэффициентов полидисперсности, в нашем случае невозможно, из-за отсутствия подходящих стандартов, как по химической структуре элементарного звена, так и по молекулярной массе. Поэтому в рамках диссертационного исследования оценка полидисперсности проводилась по данным статического светорассеяния. Для этого использовали подход, предложенный Yang [233]. Для всех образцов строились обращенные диаграммы Зимма в координатах $Kc/(R_\theta \sin^2(\theta/2)) = f\,(1/\sin^2(\theta/2)$. При этом графики строились раздельно для больших ($\theta > 90$) и маленьких ($\theta < 90$) углов. Молекулярную массу в этом случае вычисляли по наклону экстраполяционной линии на нулевую концентрацию. Из графика для маленьких углов определяют среднемассовую молекулярную массу (M_w), а из графика для больших углов – среднечисленную молекулярную массу (M_n). Отношение M_w/M_n характеризует коэффициент полидисперсности полимера. Однако здесь необходимо отметить, что при расчете коэффициента полидисперсности был использован тот же подход, что и при оценке молекулярно-массовых характеристик: углы, при которых зависимости Kc/R_θ от $[\sin^2(\theta/2)+ac]$ становились нелинейными, при расчете не учитывались. Пример обращенной диаграммы Зимма, построенной раздельно для больших и маленьких углов, для образца, полученного свободнорадикальной полимеризацией М-ЭБ при начальной концентрации мономера 1,6 М представлен на рисунке 2.62.



а)



б)

а) маленькие углы, ***б)*** большие углы

Рисунок 2.62 – Обращенная диаграмма Зимма для образца ПЭ, полученного свободнорадикальной полимеризацией М-ЭБ. $[M]_0$ = 1,6 М, [NaCl] = 0,05 М, 25 °С.

Коэффициент полидисперсности для данного образца полиэлектролита, вычисленный из обращенной диаграммы Зимма составляет 4,3. Аналогично были определены коэффициенты полидисперсности остальных синтезированных полиэлектролитов, которые представлены в таблице 2.19.

Таблица 2.19 – Коэффициенты полидисперсности полиэлектролитов, полученных полимеризацией М-ЭБ в мицеллярных растворах ДДС

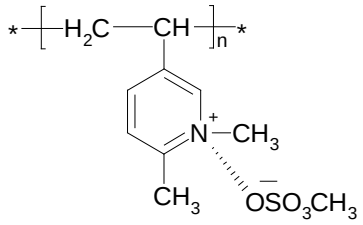
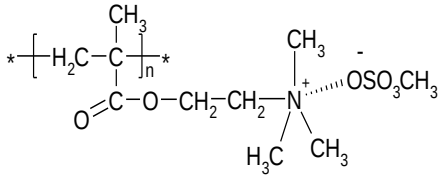
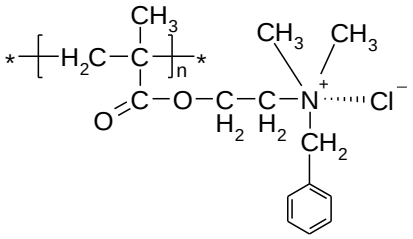
[М]/[ДДС]	[ДДС], моль/л	[М], моль/л	$(M_w \cdot 10^{-6})^{\theta \le 90}$	$(M_n \cdot 10^{-6})^{\theta \ge 90}$	M_w/M_n
М-ЭБ					
0	0	0,5	6,0	2,0	3,0
		1,6	14,0	3,3	4,3
1	0,1	0,1	1,6	1,2	1,3
	0,3	0,3	1,9	1,4	1,4
	0,4	0,4	1,4	1,1	1,3
	0,5	0,5	2,2	1,7	1,4
3	0,3	0,9	3,2	1,8	1,8
	0,4	1,2	3,4	2,0	1,7
	0,5	1,5	2,5	1,5	1,7
5	0,1	0,5	5,2	2,3	2,3
	0,2	1,0	6,3	2,2	2,9
	0,3	1,5	4,5	2,0	2,3
	0,5	2,5	8,6	2,1	4,1
10	0,1	1,0	18,8	2,8	6,7
	0,2	2,0	17,3	3,8	4,6

2.8 Влияние лиофилизирующей способности катионных полиэлектролитов на закономерности их взаимодействия с противоположно заряженными ПАВ в процессе формирования полимерных комплексов смешением растворов полиэлектролита и ПАВ

Как было показано в литературном обзоре, комплексы ПЭ с противоположно заряженными ПАВ – полиэлектролитные комплексы (ПК) – являются особым классом амфифильных соединений с переменным гидрофильно-липофильным балансом, который можно регулировать, например, изменяя состав комплекса. В зависимости от состава и условий проведения реакции ПК могут быть как растворимыми, так и нерастворимыми в водных и водно-солевых средах. Растворимость частиц комплекса обеспечивают свободные, несвязанные с ионами ПАВ, звенья ПЭ. При увеличении содержания ПАВ в частице комплекса выше некоторого критического значения, так называемого предельного состава растворимых комплексов, лиофилизирующая способность свободных участков полимерных цепей оказывается недостаточной, и в системе наблюдается фазовое разделение. Таким образом, область существования растворимых комплексов определяется гидрофильно-гидрофобным балансом частиц ПК, который, в свою очередь, зависит как от гидрофобности компонентов комплекса, например, длины алифатического фрагмента ПАВ, так и от лиофилизирующей способности макромолекулы. Лиофилизирующая способность ПЭ определяется эффективным зарядом полимерной цепи, а также наличием полярных и неполярных групп в составе макромолекулы, которые могут давать как положительный, так и отрицательный вклад в лиофилизирующую способность. Для изучения влияния лиофилизирующей способности полиэлектролита на образование комплексов с додецилсульфатом натрия были выбраны три катионных полиэлектролита различной природы, структурные формулы которых приведены ниже в таблице 2.20.

Для оценки лиофилизирующей способности исследуемых полиэлектролитов был использован простой подход, применяемый для оценки гидрофильности / гидрофобности белков, а именно: соотношение полярных и неполярных атомов или групп атомов в молекуле мономера.

Таблица 2.20 – Характеристика исследованных ПЭ

Аббревиатура	Формула	Количество атомов углерода	Количество атомов кислорода	Соотношение атомов кислорода и углерода
П-1		10	4	0,40
П-2		10	6	0,60
П-3		15	2	0,13

При этом, как известно, группы CH_2 являются неполярными и дают основной вклад в гидрофобность макромолекулы. Атомы кислорода, напротив, можно отнести к полярным. Поэтому, рассчитав соотношение атомов кислорода и углерода можно оценить гидрофобность исследуемых мономеров. Рассчитанные отношения также представлены в таблице. Таким образом, исследуемые полиэлектролиты можно расположить в ряд по уменьшению гидрофильности: П-2 > П-1 > П-3. Поскольку подход, использованный для оценки гидрофобности мономера, не учитывает вклад других атомов, то он является *качественным*.

Анализ молекулярно-массовых характеристик исследуемых полиэлектролитов, приведенных в таблице 2.21, показывает, что они характеризуются высокими значениями M_w.

Таблица 2.21 - Молекулярные – массовые характеристики исходных полиэлектролитов

Полиэлектролит	$M_W \cdot 10^{-6}$	$A_2 \cdot 10^4$, $см^3 \cdot моль/г^2$	R_g, нм	α	a
П-1	3.6	4.56	127	2.67	0.78
П-2	6.5	4.65	141	3.35	0.79
П-3	4.4	1.60	139	1.43	0.72

Положительные значения вторых вириальных коэффициентов, A_2, свидетельствует о том, что 0.05 м. раствор хлорида натрия является термодинамически хорошим растворителем для всех исследуемых полиэлектролитов. Положительные значения A_2, также показывают, что макромолекулы ПЭ существуют в растворе в виде набухших клубков, что подтверждается также значениями среднеквадратичных радиусов инерции макромолекул (R_g) исследуемых полимеров. Однако обращает на себя внимание, существенно ме́ньшее значение A_2 для П-3, по сравнению с П-1 и П-2. Поскольку в состав элементарного звена этого полиэлектролита входит объемный гидрофобный бензильный заместитель, то можно предположить, что для П-3 гидрофобные взаимодействия оказываются более существенными, чем для П-1 и П-2. В таблице 2.21 также представлены рассчитанные значения α и *a*. Видно, что значение коэффициента полиэлектролитного набухания для П-3 также существенно меньше, чем для П-1 и П-2.

Конформационное состояние макромолекулярного клубка в разбавленном растворе определяется с одной стороны электростатическими взаимодействиями, которые связаны с наличием в полимерной цепи заряженных звеньев, а с другой – внутримолекулярными взаимодействиями, которые свойственны ПЭ с гидрофобными группами в составе макромолекул. Увеличение концентрации низкомолекулярного электролита приведет к экранированию электростатических взаимодействий, в результате чего, размеры макромолекул в большей степени будут определяться гидрофобными взаимодействиями. Интенсивность внутримолекулярных взаимодействий в макромолекуле можно оценить, сравнивая изменение значений характеристической вязкости и константы Хаггинса при увеличении концентрации низкомолекулярного электролита (таблица 2.22).

Таблица 2.22 - Гидродинамические параметры полиэлектролитов в водно-солевых средах

[NaCl], моль/л	Полиэлектролит					
	П-1		П-2		П-3	
	[η], дл/г	k_X*	[η],дл/г	k_X*	[η],дл/г	k_X*
0,1	5,07	0,31	6,70	0.36	5.83	0.45
0,2	3,56	0,35	4,98	0.38	4.33	0.45
0,5	2,67	0,53	3,33	0.39	2.47	0.54
0,6	2,27	0,96	3,25	0.42	1.92	0.67
$[\eta]^{0,1}/[\eta]^{0,6}$	2,23		2,06		3,04	
$k_X^{0,6}/ k_X^{0,1}$	3,1		1,1		1,5	

* k_X – константа Хаггинса, Т=30 ^oC.

Видно, что увеличение ионной силы закономерно приводит к уменьшению значений характеристической вязкости исследуемых ПЭ и увеличению константы Хаггинса. Так, если увеличение концентрации хлорида натрия в 6 раз уменьшает характеристическую вязкость наиболее гидрофильного полиэлектролита П-2 в 2 раза, то для П-3 эта величина изменяется в 3 раза. Полиэлектроит П-1 по изменению характеристической вязкости при увеличении концентрации низкомолекулярного электролита занимает промежуточное положение между П-2 и П-3, однако изменение константы Хаггинса для него максимально.

Другим возможным способом характеристики лиофильности макромолекулярной цепи является изменение природы низкомолекулярного электролита (таблица 2.23).

Таблица 2.23 - Гидродинамические параметры полиэлектролитов в водно-солевых средах различной природы

Полиэлектролит	[η],дл/г			
	NaF	NaCl	NaBr	KJ
П-1	5,12	3,45	3,31	н/р
П-2	10,88	7,70	7,12	4,52
П-3	8,14	4,00	3,92	н/р

н/р – полиэлектролит не растворяется

Варьируя природу низкомолекулярного аниона и не изменяя существенно природу катиона можно оценить влияние степени связывания низкомолекулярных контрионов с макромолекулярной цепочкой.

Известно, что сила связывания галогенид-ионов с поликатионом, содержащим кватернизованный атом азота падает в ряду $J^->Br^->Cl^->F^-$. Данные, приведенные в таблице 2.23 показывают, что увеличение степени связывания противоионов с полимерной цепочкой закономерно приводит к уменьшению лиофилизирующей способности ПЭ и, следовательно, к уменьшению характеристической вязкости их растворов.

Таким образом, сопоставление данных, полученных вискозиметрией и светорассеянием, позволяет расположить ПЭ по вкладу гидрофобных взаимодействий в размер макромолекул в следующий ряд: П-2 < П-1 ≈ П-3. Можно ожидать, что различная лиофилизирующая способность макромолекул отразится и на закономерностях их взаимодействия с ионами ПАВ.

Исследование образования комплексов П-1 и П-2 с ДДС показали, что формирование комплексов подчиняются общим закономерностям образования ПК. Так, из данных, представленных на рисунке 2.63 видно, что, начиная с некоторой критической

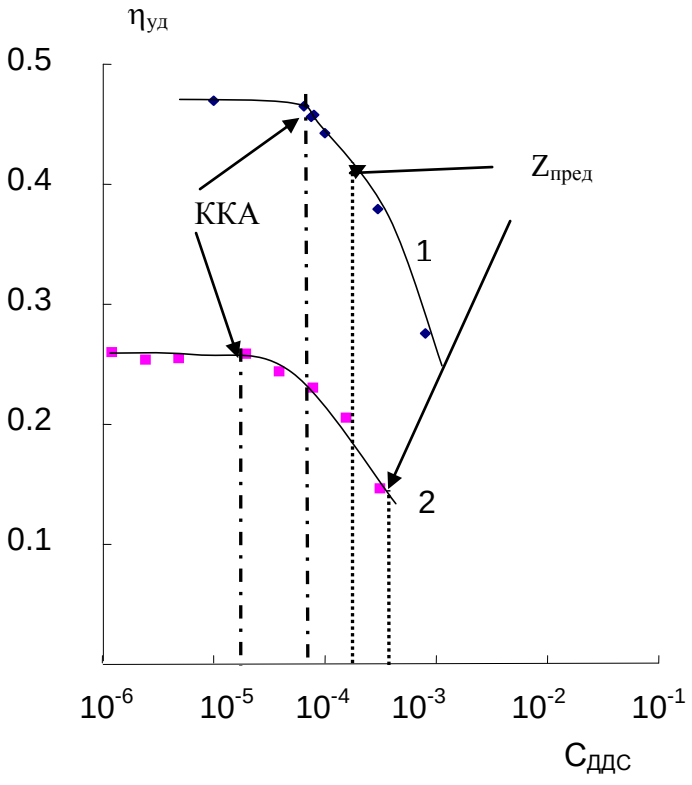


Рисунок 2.63 -Зависимость удельной вязкости растворов полиэлектролитов от концентрации ДДС: 1 – П-1; 2 – П-2. [NaCl] = 0,05 моль·л$^{-1}$, $C_{пэ}$ = 0,001 моль·л$^{-1}$, t=30 ^{o}C

концентрации ДДС порядка 10^{-5} - 10^{-4} моль·л$^{-1}$ наблюдается резкое уменьшение вязкости растворов полимеров, вызванное связыванием ионов ДДС макромолекулами полиэлектролитов.

Полученные значения ККА ДДС в присутствии полимеров практически на два порядка меньше ККМ ДДС в воде ($8 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$), что хорошо согласуется с литературными данными. Следует отметить, что область уменьшения вязкости, связанная с процессом комплексообразования, отмечена на рисунке двумя границами, первая из которых отвечает ККА, а вторая – предельному составу растворимого комплекса. Уменьшение вязкости растворов ПЭ с дальнейшим увеличением состава связано с понижением концентрации полимера в системе.

Действительно, как видно рисунка 2.64 вплоть до определенного состава реакционной смеси мутность системы практически не изменяется. Увеличение Z сверх этого значения приводит к резкому росту мутности системы вследствие образования нерастворимых комплексов. Следует отметить, что, если раствор П-2 остается прозрачным вплоть до значений Z равных 0.5, то для П-1 и П-3 заметное изменение мутности начинается со значений Z равных 0.1–0.15.

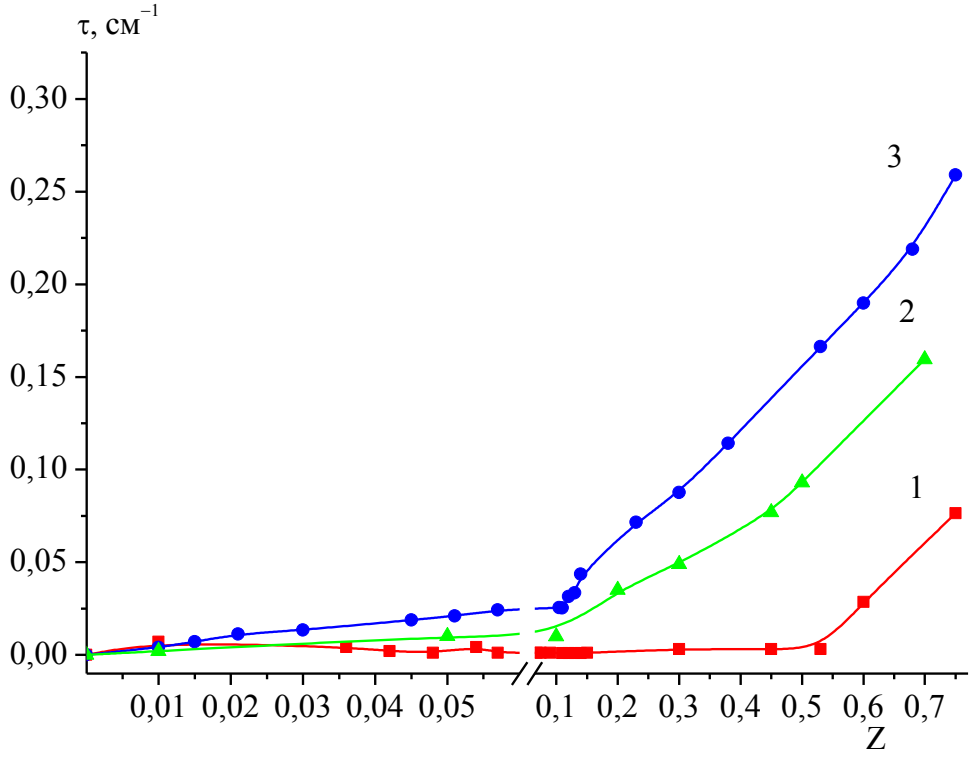


Рисунок 2.64 - Зависимость мутности растворов ПК от состава реакционной среды. 1 – П-1, 2 – П-3, 3 – П-2. $C_{ПЭ}$ = 0,001 моль/л, [NaCl] = 0,05 моль/л.

Однако здесь важно отметить следующее: в условиях эксперимента предельный состав, равный 0,1, соответствует концентрации ДДС 10^{-4} моль/л. Как следует из данных рисунка 2.63, это концентрация ДДС совпадает с ККА, что означает, что полиэлектролиты П-1 и П-2 из-за своей гидрофобности не способны образовывать растворимые в воде полимерные комплексы.

Столь существенная разница в предельных составах комплекса могла бы быть обусловлена молекулярной массой полимера. Для этого, варьируя условия синтеза (концентрация мономера, концентрация инициатора и пр.), были синтезированы полиэлектролиты П-1 и П-2 различной молекулярной массы, для оценки которой использовали параметр – характеристическая вязкость раствора полиэлектролита. Исследования по влиянию молекулярной массы ПЭ на предельный состав показали, что степень полимеризации ПЭ в широком диапазоне значений характеристической вязкости практически не влияет на предельный состав растворимых комплексов (таблица 2.24). Значение предельного состава комплекса также определяется эффективным зарядом макромолекулы. В реальных растворах значительная часть противоионов ПЭ сконденсирована на макромолекуле, остальные ионизованные звенья определяют ее эффективный заряд, а, следовательно, и лиофилизирующую способность.

Таблица 2.24 - Влияние молекулярной массы полиэлектролита на предельный состав водорастворимых комплексов

Полиэлектролит	[η], дл/г	$Z_{пред}$
П-1	5,05	0,17
	3,45	0,15
	0,78	0,20
	0,40	0,14
П-2	15,83	0,55
	7,70	0,52
	6,10	0,60
	2,19	0,60

Примечание - [NaCl] = 0,05 моль/л $C_{ПЭ}$ = 0,001 моль/л, T=20 ^{o}C

Как видно из данных приведенных в таблице 2.25, в ряду солей NaF → NaCl → NaBr → KJ предельный состав водорастворимых комплексов закономерно уменьшается, что связано с уменьшением степени связывания анионов в ряду I^- > Cl^- > Br^- >F^-. При этом степень связывания йодид - ионов с П-3 и П-1 оказывается настолько велика, что в присутствии NaJ растворимые комплексы не образуются, что очень хорошо коррелирует с данными по измерению вязкости растворов полиэлектролитов в этих солях.

Таблица 2.25 - Предельные составы полимерных комплексов в водно-солевых средах различной природы

Полиэлектролит	Анион			
	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
П-2	0,70	0,50	0,50	0,10
П-1	0,30	0,15	0,15	н/о
П-3	0,25	0,10	0,10	н/о

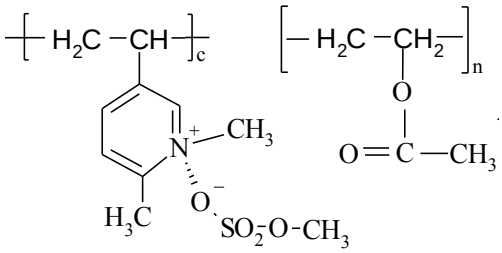
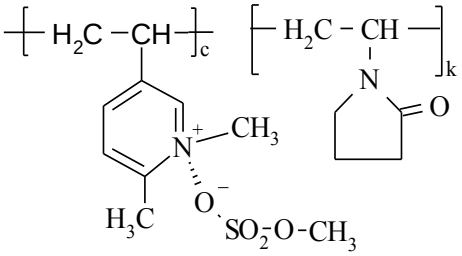
н/о – водорастворимые комплексы не образуются

Очевидно, что уменьшение лиофилизирующей способности полимерной цепи приводит к закономерному уменьшению области существования водорастворимых комплексов, а для гидрофобных ПЭ формирование водорастворимых комплексов становиться невозможным.

Поскольку полиэлектролит П-1 демонстрирует высокую эффективность в процессах дестабилизации дисперсных систем, нами было сделано предположение, что гидрофилизация П-1 путем введения в состав повторяющегося звена гидрофильных неиногенных звеньев позволит увеличить предельный состав комплекса на основе этого полиэлектролита, расширив область существования водорастворимых комплексов. Для этого были синтезированы сополимеры П-3 с акриламидом и N-винилпирролидоном, характеристики которых представлены в таблице 2.26.

Как показывают данные рисунков 2.65 и 2.66, на которых приведены результаты турбидиметрического титрования исследованных сополиэлектролитов раствором ДДС, предельный состав комплексов на основе сополимерных электролитов не зависит от природы неионогенного сомономера.

Таблица 2.26 - Характеристика синтезированных катионных сополиэлектролитов

Структура полиэлектролита	Состав мономерной смеси		Условное обозначение	Содержание ионогенных звеньев % (мол)
	f_1, % мол.	f_2, % мол.		
	90	10	П-4	70,9
	60	40	П-5	72,9
	90	10	П-6	80,0
	60	40	П-7	85,0

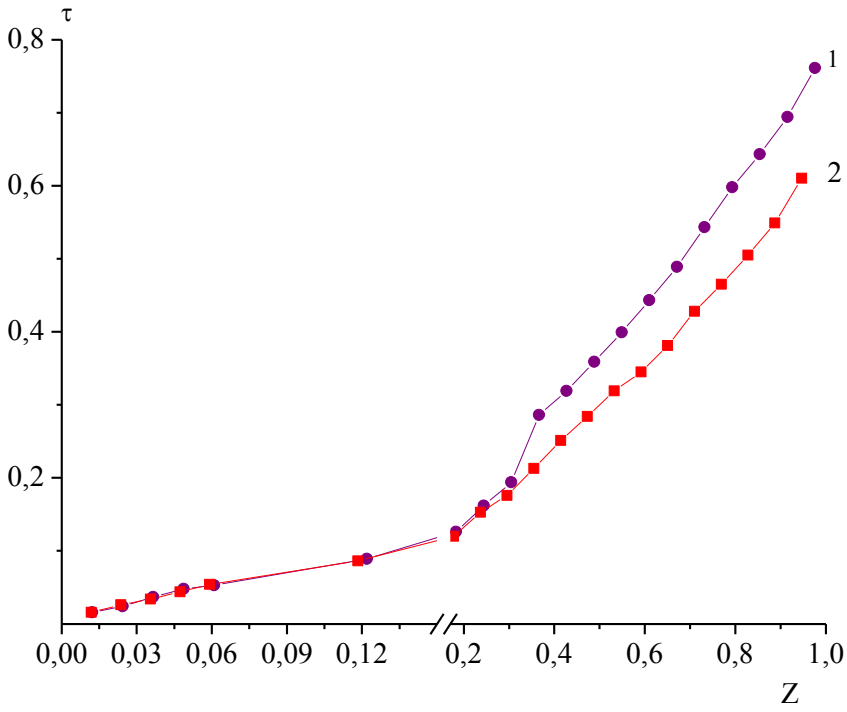


Рисунок 2.65 - Зависимость мутности растворов комплексов на основе сополимеров П-1 с винилацетатом от состава реакционной среды: 1 – П-4; 2 – П-5.

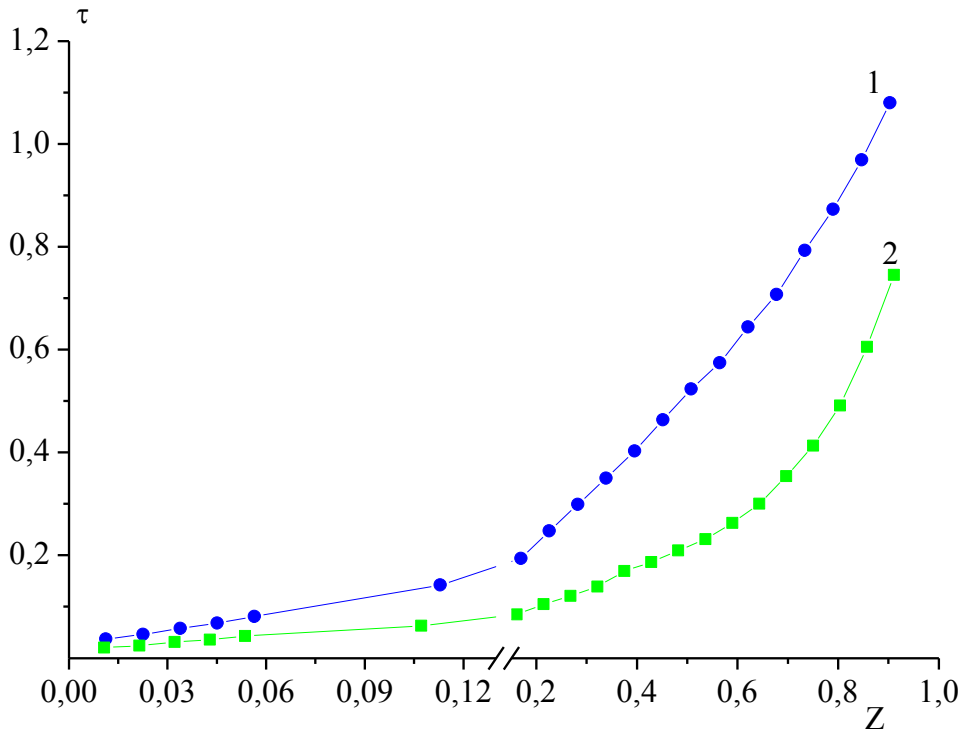


Рисунок 2.66 - Зависимость мутности растворов комплексов на основе сополимеров П-1 с N-винилпирролидоном от состава реакционной среды: 1 – П-6; 2 –П-7.

Так, введение даже ≈ 30 % звеньев винилацетата и ≈ 15 % звеньев N-винилпирролидона не оказывает влияния на предельный состав комплекса. В тоже время для сополимеров с ВП введение ≈ 15 % звеньев N-винилпирролидона в состав сополимера оказывает влияние на общий вид зависимости мутности раствора от состава реакционной среды: зависимость становится более плавной, что может свидетельствовать о формировании менее агрегированных частиц комплекса.

Таким образом, установлено, что лиофилизирующая способность полиэлектролита оказывает существенное влияние на закономерности образования водорастворимых комплексов. Наличие в составе макромолекул полиэлектролита гидрофобных фрагментов приводит к уменьшению предельного состава комплексов, вследствие снижения лиофилизирующей способности макромолекулярной цепи. Гидрофилизация гидрофобных полиэлектролитов, путем введения в состав макромолекул неионогенных звеньев не приводит к увеличению их лиофильности.

2.9 Оценка возможности практического применения комплексов полиэлектролитов с противоположно заряженными ПАВ

Повышенный интерес к полимерным комплексам обусловлен наличием в них мицелл ПАВ, связанных с полимерным клубком солевыми связями и обладающих значительной солюбилизирующей способностью по отношению к органическим соединениям разных классов. Последнее обуславливает возможность их применения для решения разных задач в области экологии, медицины и техники, в частности на их основе возможен синтез высокоэффективных флокулянтов для очистки сточных вод.

Особый интерес представляет применение полимерных комплексов для очистки сточных вод, содержащих эмульгированные органические соединения (жиры, нефть). В то время как для очистки большинста дисперсных систем существует множество технологий и огромный ассортимент реагентов, который постоянно пополняется расширяется, очистка эмульсий различной природы, в частности стоков пищевых производств, представляет собой сложную задачу, потому что такие стоки представляют собой сложную дисперсную систему, содержащую эмульгированные белки, углеводы, липиды, минеральные соли, а также взвешенные вещества, имеющие органическое происхождение. Такие сточные воды не могут быть направлены на городские очистные сооружения без предварительной очистки, так как вызывают нарушение нормального течения процесса биологической очистки, следствием чего является ухудшение качества сточных вод, сбрасываемых после очистных сооружений в водные объекты. Поэтому проблема выделения жировых и белковых веществ из сточных вод предприятий пищевой промышленности в настоящее время приобрела особо актуальное значение. Очистка сточных вод пищевых предприятий представляет собой трудоемкую задачу и заключается в подборе условий и способов дестабилизации устойчивости этих систем [234].

Традиционным способом очистки таких сточных вод является коагуляция содержащихся примесей солями железа и алюминия [235, 236]. Для снижения расхода коагулянта в процессе очистки используют флокулянты (активную кремниевую кислоту, полиакриламид, хитозан и др.) [237] В зависимости от вида сточных вод,

расход реагентов может достигать 1 г/л. При высоком содержании примесей (~ 1 г/л), сточные воды подвергаются предварительному отстаиванию и/или подогреву до температур 80 – 90 ^{o}C. После чего сточные воды подвергают ультразвуковой обработке, флотации или электрофлотации. Например, при очистке стоков молокозавода [238] с содержанием взвешенных веществ 548 мг/л с использованием коагулянта $FeSO_4$ (120 мг/л) с последующей флотацией, степень очистки составляет 66 %; при очистке сточных вод молочной промышленности [239] (исходное содержание жиров – 187 мг/л) с использованием смеси реагентов HNO_3 (100 мг/л) – флокулянт «Флокатон ВС-848» (4 мг/л) – NaOH (75 мг/л) и последующим отстаиванием степень очистки составляет 90 %; при очистке той же сточной воды $Al_2(SO_4)_3$ (70 мг/л) с предварительным подщелачивании NaOH (100 мг/л), степень очистки составляет 77 %; при использовании в качестве реагентов NaOH (100 мг/л) и $Fe_2(SO_4)_3$ (70 мг/л) степень очистки составляет 50 %.

Таким образом, к недостаткам традиционных методов очистки следует отнести низкую флотационную активность жиров и, как следствие, рост оптимальных концентраций реагентов; содержание в очищаемой воде вторичных загрязнений в виде хлоридов и сульфатов, которые не удаляются из нее биологическими методами очистки; необходимость, в ряде случаев, подщелачивания (достижение значений pH > 8) для осуществления гидролиза коагулянта, что не целесообразно, так как значение pH стоков является строго нормируемым параметром.

Эффективным подходом к очистке ЖСВ может оказаться применение комплексов катионных полиэлектролитов с противоположно заряженными поверхностно – активными веществами. Сочетая свойства катионных флокулянтов и солюбилизирующую способность ПАВ, комплексы подобного типа способствуют более быстрому и полному разделению дисперсий, содержащих эмульгированные жиры.

В рамках диссертационного исследования проведена оценка возможности применения комплексов, полученных смешением готовых растворов полиэлектролитов и ДДС, для очистки модельных и реальных жиросодержащих сточных вод (ЖСВ). Модельные ЖСВ были получены диспергированием печени трески в дистиллированной воде. Печень трески была выбрана на том основании, что она характеризуются высоким содержанием жирных кислот (67 %) и низким содержанием белка (2,4 %). В таблице 2.27 показано содержание основных жирных кислот, входящих в состав печени трески.

Таблица 2.27 – Состав и содержание жирных кислот в печени трески

Тривиальное название кислоты	Систематическое название кислоты	Количество двойных связей в молекуле кислоты	Брутто-формула	Содержание в печени трески, %
Миристиновая	Тетрадекановая	0	$C_{13}H_{27}COOH$	8
Пальмитиновая	Гексадекановая	0	$C_{15}H_{31}COOH$	17
Пальмит-олеиновая	9-гексадеценовая	1	$C_{15}H_{29}COOH$	7
Олеиновая	цис-9-октадеценовая	1	$C_{17}H_{33}COOH$	22
Линолевая	9,12-октадекадиеновая	2	$C_{17}H_{31}COOH$	5
Арахиновая	Эйкозановая	0	$C_{19}H_{39}COOH$	7
Гадолеиновая	9-эйкозеновая	1	$C_{19}H_{37}COOH$	
Арахидоновая	5,8,11,14-эйкозатетраеновая	4	$C_{19}H_{31}COOH$	
ЕТК	5,8,11,14,17-эйкозапентаеновая	5	$C_{20}H_{29}COOH$	10
Бегеновая	Докозановая	0	$C_{21}H_{43}COOH$	5
Эруковая	(Z)-докозéн-13-овая кислота	1	$C_{21}H_{41}COOH$	

В качестве реальных сточных использовали стоки, образующихся на пищевом предприятии г. Волгограда. При этом для исследований были использованы полиэлектролиты, изученные в предыдущем разделе.

Процесс формирования полимерного комплекса в ЖСВ протекает аналогично процессу формирования полимерного комплекса в воде: начиная с некоторого состава реакционной среды, Z, оптическая плотность (мутность) сточной воды резко возрастает и достигает максимального значения при составе реакционной среды близкому к стехиометричному. Дальнейшее увеличение количества ПАВ в реакционной среде приводит к резкому уменьшению оптической плотности (мутности). Поскольку в

процессе очистки любых сточных вод, в том числе и жиросодержащих, необходимо достижение минимальной мутности (оптической плотности) то нами было введено понятие рабочего состава реакционной среды ($Z_{раб}$), который превышает значение стехиометричного состава и обеспечивает минимальную оптическую плотность сточной воды после обработки реагентами. Во всех исследованиях $Z_{раб}$ был равен 1.1 – 1.3.

Очистка сточных вод от жировых примесей связана с солюбилизацией примесей внутрикомплексными мицеллами, поэтому процесс очистки целесообразно проводить в два этапа. На первом, в сточную воду добавляется полиэлектролит и ПАВ в количестве необходимом для формирования комплекса предельного состава, а на втором – оставшееся количество ПАВ необходимое для формирования в системе стехиометричного комплекса и его полного удаления из сточной воды ($Z_{раб}$).

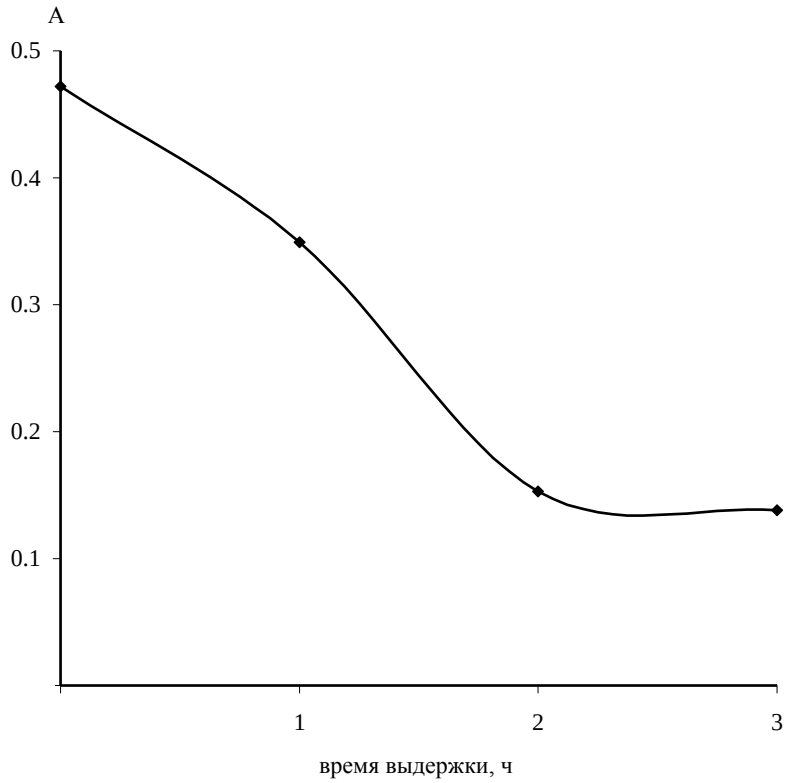


Рисунок 2.67 - Зависимость оптической плотности сточной воды (А) от времени выдержки ЖСВ между добавлениями порций ПАВ для формирования комплекса с составами $Z_{пред}$ и $Z_{раб}$. Содержания жира в сточной воде 30 мг/л. Концентрация ПЭ 14 мг/л.

Данные рисунка 2.67 показывают, что наименьшая оптическая плотность сточной воды достигается, при добавлении порций ПАВ в сточную воду с интервалом в 2 – 3 часа.

Для оценки эффективности использования комплексов ПЭ – ПАВ для очистки жиросодержащих сточных вод был проведен химический анализ сточной воды до и после ее обработки комплексами с целью определения содержания жира и ХПК, характеризующих степень очистки сточной воды. В таблице 2.28 приведены данные по очистке сточных вод, полученные методами химического анализа.

Таблица 2.28 – Результаты химического анализа ЖСВ до и после ее очистки полимерными комплексами на основе исследуемых ПЭ

Характеристики исходной модельной воды		Концентрации реагентов, мг/л		Характеристики очищенной модельной воды			
Содержание жира, мг/л	ХПК	Спэ	Спав	Содержание жира, мг/л	Степень очистки, %	ХПК	Степень очистки, %
П-2							
47,0	530,3	34,00	37,40	12,0	74,5	152,3	67,7
		51,00	61,20	10,5	77,7	140,7	71,3
		68,00	78,20	6,3	86,6	321,2	73,5
67,5	860,7	45,33	47,60	20,4	69,8	219,3	62,7
		68,00	88,40	12,5	81,5	183,7	74,5
		90,67	111,50	4,2	93,8	436,9	78,7
81,7	970,8	45,33	49,90	28,3	65,4	291,2	55,0
		68,00	81,60	15,0	81,6	242,7	70,0
		90,67	106,10	5,8	92,9	171,2	75,0
П-3							
31,2	437,2	115,52	124,68	19,3	38,1	220,1	49,7
		138,62	149,62	16,5	47,1	237,4	45,7
		161,72	174,56	17	45,5	198,4	54,6
42,3	502,7	115,52	124,68	32,6	22,9	292,5	41,8
		138,62	149,62	25,5	39,7	243,7	51,5
		161,72	174,56	24	43,3	207,2	58,8
62,5	837,5	138,62	149,62	57	8,8	735,5	12,2
		184,83	199,49	44,5	28,8	427,0	49,0
		231,04	249,37	39,7	36,5	389,0	53,6
П-7							
79,0	978	184	240	12,5	84	196	80

Как видно из таблицы 2.28, ПК на основе П-2 являются более эффективными в процессе очистки ЖСВ, чем комплексы на основе П-1. Его использование обеспечивает степень очистки от 65 до 94 % в зависимости от дозы реагентов и содержания жира в исходной ЖСВ. Для ПК на основе П-1 для достижения сопоставимых показателей, требуются концентрации на порядок больше, чем для ПК на основе П-2. Очевидно, что полученные результаты связаны с различной лиофилизирующей способностью исследуемых полиэлектролитов, в результате чего и предельный состав комплекса на основе П-2 оказывается существенно больше. Поскольку предельный состав соответствует максимальному содержанию ионов ПАВ в частице комплекса сохраняющей свою растворимость в воде, а количество солюбилизированного вещества (например, жира) зависит прямо пропорционально от количества ПАВ, то наиболее эффективным в процессе очистки ЖСВ должен быть ПК на основе П-2, что и подтверждается результатами, приведенными в таблице 2.29. В этой же таблице приведены данные по очистке ЖСВ комплексом на основе сополиэлектролита П-7. Видно, что, несмотря на то, что введение звеньев N-винилпирролидона не оказывает заметного влияния на предельный состав комплекса, он оказывается достаточно эффективными в процессе очистки ЖСВ. При этом по степени очистки комплекс на основе П-7 оказывается сопоставимым с комплексами на основе П-2 и существенно превосходит по своей эффективности комплекс на основе П-3.

Положительные результаты, полученные при использовании комплексов на основе полиэлектролита П-2 на модельных сточных водах показали целесообразность его исследования в процессах очистки реальных сточных вод.

Данные, приведенные в таблице 2.29, показывают, что добавление П-2 и ДДС в количестве 42 – 57 и 51 – 70 мг/л соответственно позволяет снизить содержание жиров в сточной воде ниже допустимой нормы. Наиболее эффективными по совокупности всех показателей очищенной воды являются концентрации П-2 и ДДС 79 и 96 мг/л соответственно. Здесь также важно отметить, что количество ПАВ, избыточно введенное в сточную воду из-за использование рабочего состава реакционной среды для указанных расходов реагентов составляет 15,6 мг/л, что превышает норму ПДК (0,5 мг/л) [240, 241]. Следовательно, полученные после очистки стоки должны быть направлены в городскую канализацию для дальнейшей биологической очистки.

Таблица 2.29 – Результаты очистки реальных сточных вод ПК на основе П-2

Концентрации реагентов, мг/л		Содержание жиров, мг/л	ХПК	Взвешенные вещества	Сухой остаток
ПЭ	ДДС	**Норма показателя**			
		25,0	**354,0**	**215,0**	**541,6**
нет	нет	75,0	1275,0	184,0	898,4
42	51	15,0	602,4	138,8	342,8
57	70	7,5	294,0	194,4	147,2
79	96	5,0	147,1	144,8	228,0

Следует отметить, что полученная оптимальная концентрация полиэлектролита кажется достаточно высокой, если сравнивать ее с оптимальными концентрациями флокулянтов в традиционных процессах дестабилизации дисперсных систем (например, обезвоживание избыточного активного ила [242], осаждение суспензии гидроксида кальция [243], охры [244] и др.). Однако жиросодержащие сточные воды являются крайне специфическим объектом для очистки. Обычно увеличение содержания жира вызывает резкое увеличение оптимальной концентрации реагента, поэтому концентрации в 50 – 400 мг/л являются приемлемыми.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что комплексы ПЭ - ПАВ могут быть использованы в процессе очистки жиросодержащих сточных вод. Установлено, что комплекс на основе П-2, вследствие наиболее высокого значения предельного состава (Z = 0.5), обусловленного высокой лиофилизирующей способностью полимерной цепи является наиболее эффективным реагентом для очистки сточных вод. Его применение позволяет достичь степени очистки модельных ЖСВ по жиру 65 - 94 %, ХПК – на 63 - 79 %. Использование ПК на основе этого полиэлектролита для очистки реальных сточных вод позволяет снизить содержание жиров на 93 %, ХПК – на 88 %, которые удовлетворяют нормам, предъявляемым к сбросу таких стоков в городскую канализацию по договору ОАО «Волгомясомолторг» МУП «Горводоканал» г. Волгограда.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Объекты исследования и реагенты для их синтеза

Для синтеза исследованных в работе катионных мономеров использовали исходные реагенты (поставщик «Sigma-Aldrich», Германия), которые перегонялись под вакуумом непосредственно перед синтезом. В качестве растворителя для синтеза мономеров использовался ацетон, который был очищен и осушен по стандартной методике [245]. Методики синтеза и очистки мономеров, их свойства представлены в подразделе 3.2. В качестве ПАВ использовали алкилсульфаты натрия с различной длиной алкильного фрагмента – ДДС (производства «Amresco», США), ДС и ОС (производства «ABCR», Германия). ККМ всех ПАВ соответствовали литературным значениям, а изотермы поверхностно натяжения не обнаруживали минимума в области ККМ, поэтому их использовали без дополнительной очистки. В таблице 3.1 представлены основные характеристики ПАВ и реагентов для синтеза мономеров.

3.2 Методика синтеза мономеров

Мономеры М-МС, М-ЭБ, М-БХ получали путем алкилирования диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) в среде органического растворителя растворами ДМС, БЭ и БХ соответственно. Для этого к раствору ДМАЭМА в ацетоне, содержащем ~ 40 % масс. органического растворителя, при температуре (-5-10) ^{0}C и интенсивном перемешивании по каплям приливали эквимольное количество 60 %-ного

Таблица 3.1 – Характеристика и свойства ПАВ и исходных реактивов для синтеза мономеров

Название	Брутто-формула	CAS номер	Содержание Основного вещества, ω, %	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, ρ, г/см^3 (25 ^{o}C)	Примечание
Диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМА)	$C_8H_{15}O_2N$	2867-47-2	98	157,21	0,933	содержит 700-1000 ppm монометилового эфира гидрохинона в качестве ингибитора
Диметилсульфат (ДМС)	$C_2H_6SO_4$	77-78-1	≥ 99	126,13	1,333	
Бромэтан (БЭ)	C_2H_5Br	74-96-4	98	108,97	1,46	
Бензилхлорид (БХ)	C_7H_7Cl	100-44-7	99	126,58	1,1	содержит ≤ 1 % окиси пропилена в качестве стабилизатора
Додецилсульфат натрия	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	151-21-3	Biotechnology grade	288,38	-	
Децилсульфат натрия	$C_{10}H_{21}SO_4Na$	142-87-0	99	260,33	-	
Октилсульфат натрия	$C_8H_{17}SO_4Na$	142-31-4	99	232,30	-	

раствора второго реагента в том же растворителе. После смешения реагентов реакционную систему перемешивали в течение 3 - 5 часов, затем выдерживали 2-3 суток при температуре 5-7 ^{0}С. Схема синтеза мономеров представлена на рисунке 3.1

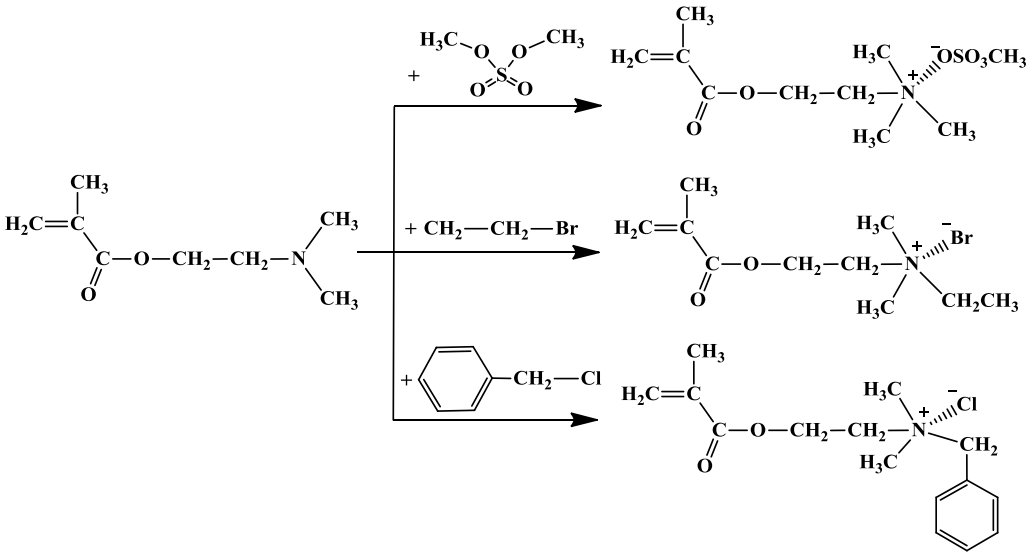


Рисунок 3.1 – Схема взаимодействия ДМАЭМА с ДМС, БЭ и БХ

Чистоту синтезированных мономеров подтверждали данными элементного анализа*, результаты которого представлены в таблице 3.2. Температуры плавления синтезированных мономеров составили 76 ^{o}С, 103 ^{o}С и 123 ^{o}С для М-МС, М-ЭБ и М-БХ соответственно.

Таблица 3.2 – Содержание основных элементов в синтезированных мономерах

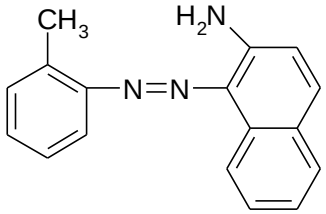
Мономер	Содержание углерода, ω, %		Содержание водорода ω, %		Содержание азота, ω, %		Содержание серы, ω, %		Содержание брома / хлора, ω, %	
	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено
М-МС	42,39	43,19	7,47	7,55	4,94	5,14	11,32	11,06	-	-
М-ЭБ	45,12	44,98	7,57	7,71	5,26	5,41	-	-	30,02	26,85
М-БХ	63,48	63,31	7,81	8,15	4,94	5,04	-	-	12,49	12,13

Примечание - Элементный анализ на содержание хлора и брома в мономерах был выполнен в ИНЭОС РАН (г. Москва) в лаборатории микроанализа

* Элементный анализ выполнен в лаборатории ЦКП ФХМИ ВолгГТУ.

3.3 Определение ККМ и ККА ПАВ методом солюбилизации красителя

ККМ и ККА ОС, ДС, ДДС в воде и в присутствии мономеров определяли методом солюбилизации маслорастворимого красителя о-(2-амино-1-нафтилазо)толуола (*Oil Yellow OB)* производства «Tokyo Casei Inc.» (Япония), имеющего формулу:



Применение метода солюбилизации маслорастворимого красителя основано на резком увеличении растворимости нерастворимого в воде красителя в присутствии мицелл ПАВ.

Определение ККА ПАВ в присутствии ПЭ проводили аналогично с той лишь разницей, что в качестве растворителя использовали раствор полиэлектролита известной концентрации в воде или в растворе низкомолекулярного электролита. Учитывая полимерную природу растворов, процесс солюбилизации проводили более длительное время.

3.4 Исследование взаимодействия ионогенных мономеров с противоположно заряженными ПАВ

Для изучения взаимодействия ионогенных мономеров с противоположно заряженными ПАВ применяли методы УФ – спектроскопии, ЭПР – спектроскопии спиновых зондов и МУРН, капиллярной и ротационной вискозиметрии, а также вибрационной реологии.

Для УФ – спектроскопии готовили растворы ПАВ и мономеров, а также растворы эквимольных смесей мономер – ПАВ в бидистиллированной воде. УФ – спектры приготовленных растворов снимали на УФ/Вид спектрофотометре «PG Instruments T80+» (Великобритания).

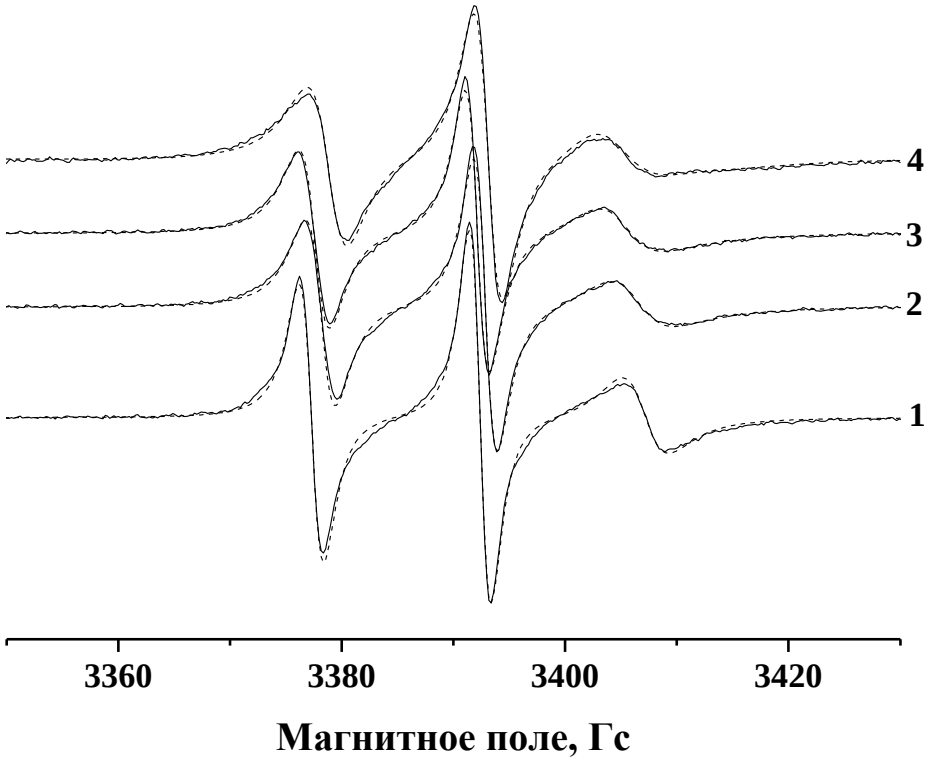
ЭПР – спектроскопию* проводили с использованием спиновых зондов различного химического строения. Для проведения ЭПР – исследований готовили исходный концентрированный раствор ПАВ, содержащий зонд 5-ДСК в мольном соотношении [зонд]/[ПАВ]=1/50. Зонд КАТ1 применяли в виде водного раствора. Исходные растворы использовали для приготовления всех образцов, содержащих один из зондов, ПАВ и мономер в различных соотношениях и концентрациях. В изученных сериях растворов концентрации зондов 5-ДСК и КАТ1 составили 1 мМ и 0,1 мМ соответственно. Концентрации ПАВ были фиксированы и составляли 15 мМ, 70 мМ, 150 мМ, 250 мМ и 500 мМ, а концентрацию мономера варьировали таким образом, чтобы результирующее мольное соотношение мономер/ПАВ составляло 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5 и 10 (где это возможно).

ЭПР спектры X-диапазона регистрировали на автоматизированном спектрометре «Радиопан» (Польша) при 20^0С. Каждый спектр содержал 1024 оцифрованные точки. Время оцифровки одной точки составляло 64 мсек при постоянной времени записи 0.1 сек. Значение микроволновой мощности в резонаторе, чтобы избежать эффектов насыщения, не превышало 3 мВт. При записи спектров амплитуда модуляции всегда была существенно меньше ширины резонансной линии и не превышала 0,5 Гс.

Радикал 5-ДСК широко используется как спиновый зонд при исследовании химических и биологических систем [246]. Главные значения g-тензора этого радикала - g_{xx} = 2,0088, g_{yy}=2,0061, g_{zz}=2,0027, и тензора сверхтонкого взаимодействия - A_{xx}=6 Гс, A_{yy}=5,5 Г, A_{zz}=33,5 Гс хорошо известны [247]. Экспериментальные спектры этого зонда анализировали с помощью программы, разработанной Фридом с сотрудниками [248]. Исходя из геометрии радикала, была выбрана модель анизотропного броуновского вращения. Параметрами модели являются значения коэффициентов вращательной диффузии относительно осей, перпендикулярной ($R_\perp$) и параллельной (R_{II}) длинной оси симметрии тензора диффузии. Среднее время корреляции, τ, связано с коэффициентами

* ЭПР исследования проводили в Институте химической физики РАН им. Н.Н. Семенова (г. Москва) в отделе динамики химических и биологических процессов в лаборатории спиновой химии.

вращательной диффузии соотношением $\tau = 1/6R_{av}$, где $R_{av}=(R^2_{\perp} \bullet R_{II})^{1/3}$. Параметром модели является также угол β между направлением длинной оси симметрии тензора диффузии и оси Z (совпадает по направлению с P_z орбиталью неспаренного электрона группы N-O спинового зонда) тензора сверхтонкого (или Зеемановского) взаимодействий (СТВ) парамагнитного фрагмента. В наших расчетах принимали, что угол $\beta=27^0$ и отношение коэффициентов вращательной диффузии относительно разных осей $n= R_{II}/R_{\perp} =25$. Константы СТВ варьировали в процессе моделирования в диапазоне ±0,5 Гс таким образом, чтобы среднее значение 1/3 $(A_{xx}+A_{yy}+A_{zz})$ совпадало с экспериментальным значением константы изотропного сверхтонкого взаимодействия, a_N. Примеры рассчитанных и экспериментальных спектров приведены на рисунке 3.2. Как правило, рассчитанные спектры 5-ДСК хорошо совпадали с экспериментальными.



Соотношение [М]/[ДДС]: ***1*** – 0, ***2***- 0,5, ***3*** - 1, ***4*** - 4.

Рисунок 3.2 – Экспериментальные (сплошные линии) и рассчитанные (пунктирные линии) спектры зонда 5-ДСК в растворе ДДС и смесях мономер/ДДС. [ДДС]=500 мМ.

Геометрия радикала КАТ1 предполагает для анализа спектров использование модели изотропного вращения. В данном случае времена корреляции вращения, τ, зонда определяли по хорошо известной формуле [249]:

$$\tau = 6{,}65 \times 10^{-10} \Delta H^{+} \left(\sqrt{I^{+} / I^{-}} - 1 \right)$$

где ΔH^{+}- ширина низкопольной компоненты спектра, I^{+}/I^{-}- отношение интенсивностей низкопольной и высокопольной компонент, соответственно. Константы СТВ определяли непосредственно из ЭПР спектров радикала.

Ошибка определения времен корреляции вращения в обоих случаях составляет примерно 7% от измеряемой величины, абсолютная ошибка определения a_N составляет 0,05 Гс.

Для изучения взаимодействия катионного мономера М-МС с ДДС методами стационарного сдвига♦ и осцилляционного (динамического) сжатия с Фурье-преобразованием исходные растворы данных веществ готовили в дистиллированной воде. Концентрации ДДС и соотношения [М-МС]/[ДДС] были аналогичны описанным в экспериментальной части по ЭПР-спектроскопии.

Измерения методом ротационной вискозиметрии проводили на реометре Physica MCR301 (Anton Paar, Австрия) с использованием рабочего узла конус-плоскость (диаметр плоскости 50 мм, угол между вершиной конуса и плоскостью 1°). Измерение вязкости проводили при варьировании скорости сдвига в диапазоне 10–100 $с^{-1}$ и температуре 20°С. Наибольшую ньютоновскую вязкость определяли как тангенс угла наклона зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига. Исследование вязкоупругих свойств растворов проводили посредством псевдослучайного (хаотического) сжатия образцов с последующим Фурье-преобразованием их отклика на реометре MFR 2100 (GBS, Австралия). Измерение проводили в интервале частот от 0 до 100 Гц с шагом 1 Гц или от 0 до 200 Гц с шагом 2 Гц.

Для изучения взаимодействия катионного мономера М-МС с ДДС методом МУРН* исходные растворы данных веществ готовили в дейтерированной воде (D_2O). Концентрации ДДС и соотношения [М-МС]/[ДДС] были аналогичны описанным в экспериментальной части по ЭПР-спектроскопии.

Измерения выполняли на времяпролетном модернизированном спектрометре ЮМО, расположенном на четвертом канале высокопоточного [250] импульсного

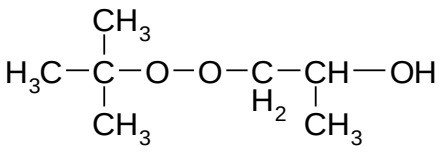
♦ Исследования методом ротационной вискозиметрии проводили в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

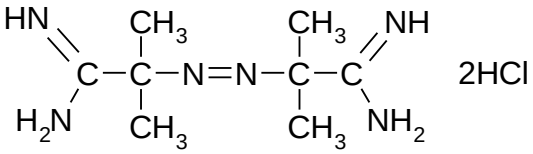
* Малоугловое рассеяние нейтронов проводили в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна, Московская область).

реактора ИБР-2. При исследовании использовали двухдетекторную систему, поэтому диапазон значений волнового вектора q составлял от 0,006 до 0,5 A^{-1}. Применяли стандартные программы управления [251] и обработки [252] экспериментальных данных. В качестве фонового образца использовали дейтерированную воду. Кюветы с исследуемыми образцами помещали в кассетницу, находящуюся в термостатируемом боксе при 20 (60)°С с температурной стабилизацией до ± 0,03°С.

3.5 Синтез полиэлектролитов свободнорадикальной полимеризацией и радикальной матричной полимеризацией в мицеллярных растворах ПАВ

Полимеризацию синтезированных мономеров проводили в водном растворе, при температуре $20 \pm 0{,}5$ °С ампульным методом в атомосфере аргона. В качестве инициатора использовали трет-бутилпероксипропанол-2 (β-ОПП) с концентрацией основного вещества $98 \pm 0{,}5$ % масс. или 2,2’–азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид (производства Wako Pure Chemical Industries Ltd., Япония), структурные формулы которых указаны ниже. Инициаторы использовали в виде 0,1 М водного раствора. Концентрации инициаторов в реакционной смеси составляли 1 и 0,5 мМ для трет-бутилпероксипропанола-2 и 2,2’–азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида соответственно. Методики синтеза и очистки β-ОПП, а также методы определения концентрации пероксида йодометрическим методом приведены в [253]. 2,2’–азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид использовали без дополнительной очистки.





трет-бутилпероксипропанол-2 2,2’–азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид

Для выделения ПЭ небольшое количество полимеризата растворяли в дистиллированной воде, диализовали и лиофильно сушили.

Синтез полиэлектролитов радикальной матричной полимеризацией проводили аналогично синтезу свободнорадикального ПЭ, описанному в примере № 4, с той лишь разницей, что в качестве растворителя использовали раствор ПАВ заданной концентрации. В синтезе фиксировали соотношение концентраций мономер – ПАВ.

Продукт полимеризации использовали без выделения для дальнейших исследований физико-химических свойств, поскольку его растворение в органических растворителях может привести к изменению его свойств и состава или выделяли из него ПЭ для изучения молекулярно-массовых характеристик по методикам описанным ниже.

Возможность выделения индивидуального ПЭ из комплекса основана на подавлении электростатических взаимодействий в комплексе ПЭ – ПАВ при увеличении ионной силы растворителя. Для выделения ПЭ из продукта полимеризации небольшое количество полимеризата (1-2 г) или тщательно измельченного сухого осадка растворяли в большом избытке высококонцентрированного раствора хлорида натрия (3,5 М). Под действием высокой ионной силы ПАВ «высаливается» и выпадает в осадок, а в растворе остается очищенный от ПАВ ПЭ. Для полного выделения ДДС в систему добавляли $BaCl_2$, который связывает ДДС в нерастворимую соль – додецилсульфат бария. Далее раствор фильтровали через бумажный фильтр, диализовали для удаления хлорида натрия (3-5 дней). Контроль за отмыванием раствора полимера от соли осуществляли по измерению концентрации ионов Cl^- с помощью иономера «Мультитест-ИПЛ-513» и электрода, селективного к ионам хлора. Очищенный раствор ПЭ при необхлдимости концентрировали на ротационном испарителе при температуре 40 ^oC, замораживали и лиофильно сушили на лиофильной сушке «FreeZone». Высушенный ПЭ хранили в эксикаторе над P_2O_5.Чистоту выделенных ПЭ проверяли также элементным анализом[*]. Ошибка определения содержания азота и серы (в масс. %) не превышает 0,1% от измеряемой величины.

[*] Элементный анализ был выполнен в ИНЭОС РАН (г. Москва) в лаборатории микроанализа.

3.6 Определение характеристической вязкости синтезированных полиэлектролитов

Для изучения гидродинамических свойств выделенных ПЭ использовали метод капиллярной вискозиметрии. В качестве растворителя использовали водно-солевой раствор NaCl. Разбавленный водно-солевой раствор полимера заданной концентрации готовили за сутки при постоянном перемешивании. Вязкость растворов ПЭ измеряли в капиллярном вискозиметре Уббелоде (d=0,54 мм) при термостатировании (25^0C). Фиксировали время истечения чистого растворителя (τ_0) и приготовленных полимерных растворов (τ). Далее рассчитывали удельную и приведенную вязкость растворов по формулам:

$$\eta_{уд}=(\tau-\tau_o)/\tau_o, \qquad \eta_{пр}= \eta_{уд}/C$$

где $\eta_{уд}$ - удельную вязкость раствора ПЭ,

τ_o – среднее время истечения чистого растворителя, с,

τ – среднее время истечения раствора полимера определенной концентрации, с.

$\eta_{пр}$ - приведенная вязкость раствора ПЭ, дл/г.

По концентрационной зависимости приведенной вязкости раствора ПЭ, экстраполяцией к нулевой концентрации полимера определяли характеристическую вязкость [η].

3.7 Определение молекулярно-массовых характеристик полиэлектролитов методами светорассеяния

Молекулярно-массовые характеристики ПЭ, полученных как свободнорадикальной полимеризацией в водных растворах, так и радикальной матричной полимеризацией в мицеллярных растворах ПАВ и выделенных из

реакционной среды, определяли методами статического и динамического светорассеяния, которые являются прямыми методами определения коэффициентов диффузии, гидродинамических размеров, среднемассовой молекулярной массы, вторых вириальных коэффициентов (A_2) и среднеквадратичных радиусов инерции (R_g).

Определение инкремента показателя преломления (*dn/dc*). Для определения инкремента показателя преломления применяли метод дифференциальной рефрактометрии и использовали дифференциальный рефрактометр «Optilab T-rEX» фирмы «Waytt technology» с He-Ne лазером мощностью 2 мВт, длиной волны 632 нм, в качестве источника света. Подачу раствора и растворителя в кюветы осуществляли с помощью насоса Longer pump Isp01-1A со скоростью 0,28 мл/мин. Для этого в одну из ячеек измерительной кюветы заливали раствор известной концентрации, а в другую - растворитель, приведенный в диализное равновесие с раствором. Измерение *dn/dc* осуществляли при 25°C. Обработку результатов определения инкремента показателя преломления проводили с помощью программы ASTRA, входящей в комплектацию к прибору.

Статическое светорассеяние. Интенсивность рассеянного света измеряли на широкоугловом фотометре рассеянного лазерного света PhotoCor (PhotoCor, USA) с помощью 280-канального логического коррелометра PhotoCor с He-Ne лазером мощностью 2 мВт, длиной волны 632 нм, в качестве источника света в течение 15 с 5 раз для каждого угла рассеяния, причем отклонения каждого измерения интенсивности не превышало 5 % от средней величины. Измерения интенсивности рассеянного света проводили в диапазоне углов рассеяния от 30 ^{o} до 130° с шагом в 5° или 10° при 25°C в кварцевой кювете, предварительно термостатируя образец в течение 30 мин. Термостатирование кюветы с раствором осуществляли в кювете с иммерсионной жидкостью. Определение M_w проводили методом двойной экстраполяции Зимма с использованием программы Light Scattering[*]. Ошибка в определении M_w не превышала 10-15 %.

Динамическое светорассеяние. Автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света измеряли на широкоугловом фотометре рассеянного лазерного света PhotoCor (PhotoCor, USA) с помощью 280-канального логического

[*] Программа разработана на кафедре высокомолекулярных соединений Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Разработчик – Толстов М.В.

коррелометра PhotoCor с He-Ne лазером мощностью 2 мВт, длиной волны 632 нм, в качестве источника света. Обработку результатов измерений проводили методами кумулянтов и регуляризации по Тихонову с помощью программы ALV Correlator. Каждую автокорреляционную функцию флуктуации интенсивности рассеяния света измеряли в течение 5 минут для 5 углов рассеяния света. Из полученной автокорреляционной функции определяли время релаксации, после чего строили зависимость обратного времени релаксации от квадрата волнового вектора и определяли коэффициент диффузии D_z как тангенс угла наклона полученной зависимости. Далее из концентрационной зависимости коэффициента диффузии рассчитывали z-средний коэффициент трансляционной диффузии, $(D_z)_o$, усредненный по всем типам рассеивающих частиц, путем экстраполяции значений коэффициентов диффузии D_z на нулевую концентрацию. Из полученных значений $(D_z)_o$ по уравнению Стокса-Эйнштейна рассчитывали коэффициент поступательного трения *f* макромолекул и, далее, в предположении, что макромолекулы представляют собой сферы, определяли их гидродинамический радиус.

Для всех измерений растворы готовили за сутки, затем разбавляли до требуемых концентраций, выдерживали дополнительно 2-3 часа и тщательно обеспыливали путем многократного фильтрования через мембранные фильтры Millipore с размером пор 0,45 мкм.

3.8 Оценка практического применения комплексов полиэлектролит – ПАВ для очистки жиросодержащих сточных вод

Для изучения флокулирующей способности комплекса использовали модельные жиросодержащие сточные воды и сточные воды, образующиеся на пищевом предприятии г. Волгограда и отобранные из сборника, куда поступают сточные воды непосредственно со всех технологических линий без какой-либо предварительной очистки. Модельные ЖСВ получали диспергированием печени трески в дистиллированной воде. Печень трески была выбрана на том основании, что она характеризуются высоким содержанием жирных кислот (67 %) и низким содержанием

белка (2,4 %). В модельной ЖСВ варьировали содержание жира, диспергируя в дистиллированной воде различное количество печени трески.

Минимальная концентрации ПЭ, необходимая для образования в сточной воде комплекса оценивалась методом турбидиметрического титрования. Для этого к пробе сточной воды добавляли раствор ПЭ и при перемешивании добавляли порционно раствор ДДС. После каждой порции ДДС пробу сточной воды перемешивали в течение двух минут, после чего измеряли оптическую плотность на фотоэлектроколориметре КФК-3.

Для изучения влияния времени выдержки в пробы сточной воды добавляли ПЭ и ДДС в количестве необходимом для образования комплекса предельного состава. Сточные воды выдерживались 1 – 3 ч. После чего в сточную воду добавляли вторую порцию ДДС, необходимую для достижения рабочего состава комплекса. Сточные воды перемешивали в течение 15 мин и отстаивали в течение 30 мин. После чего измеряли оптическую плотность на фотоэлектроколориметре КФК-3.

Для проведения химического анализа в пробу сточной воды добавляли ПЭ и ДДС. Причем ДДС добавляли двумя порциями с интервалом в 3 ч, после чего пробу сточной воды перемешивали, отстаивали и фильтровали.

Определение содержания жиров, химического потребления кислорода (ХПК), взвешенных веществ и сухого остатка проводили в соответствие с методиками [254 - 256] соответственно.

Определение жиров. Методика определения массовой концентрации жиров основана на извлечении последних органическим растворителем из анализируемой пробы воды (при pH > 2). Пробу воды объемом 100 мл помещают в делительную воронку. Пробу насыщают хлоридом натрия и экстрагируют жиры петролейным эфиром. Для этого 50 - 60 мл эфира добавляют в делительную воронку, аккуратно встряхивая воронку. Затем экстракт переносят в коническую колбу на 100 мл и сушат безводным сернокислым натрием, после чего переносят его в переносят в мерную колбу на 100 мл. Сернокислый натрий промывают 2-3 раза чистыми порциями петролейного эфира, который также переносят в мерную колбу. Раствор в колбе доводят до метки петролейным эфиром, перемешивают. Отбирают аликвотную часть и переносят в предварительно взвешенный бюкс. Органический растворитель осторожно удаляют

нагреванием, а в конце сушат бюкс в сушильном шкафу при 100 °С, после чего снова взвешивают

Содержание массовой концентрации жиров рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{[(m]_1 - m_2) \cdot V_2 \cdot 1000}{V_1 \cdot V}$$

где - X - массовая концентрация жиров, мг/л; m_1 - масса бюкса с остатком, мг; m_2 - масса пустого бюкса, мг; V_1, - объем аликвотной порции экстракта, мл; V_2 - вместимость мерной колбы с экстрактом, мл; V - объем пробы, взятой для анализа, мл

Определение содержания взвешенных веществ и сухого остатка. Гравиметрический метод определения взвешенных веществ основан на выделении их из пробы фильтрованием воды через предварительно взвешенный бумажный фильтр «синяя лента» и взвешивании осадка на фильтре после высушивания его до постоянной массы.

Определение общего содержания примесей (сухого остатка) осуществляют выпариванием известного объема анализируемой воды в предварительно взвешенном фарфоровом тигле на водяной бане, высушиванием остатка при 105 °С до постоянной массы и взвешиванием, Содержание взвешенных веществ в анализируемой пробе рассчитывают по формуле:

$$C_0 = \frac{(m_ф^0 - m_ф) \cdot 1000}{V}$$

где - C_0 — содержание взвешенных веществ, мг/л; $m_ф^0$ - масса бюкса с бумажным фильтром с осадком взвешенных веществ, г; $m_{ф}$ - масса бюкса с бумажным фильтром без осадка, г; V - объем профильтрованной пробы воды, л.

Общее содержание примесей в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V}$$

где – X — содержание взвешенных веществ, мг/л; m_1 - масса пустого тигля, г; m_2 - масса тигля с высушенным остатком, г; V - объем пробы воды, взятый для упаривания, л.

Определение ХПК. Титриметрический метод определения ХПК основан на окислении органических веществ избытком бихромата калия в растворе серной кислоты

при нагревании в присутствии катализатора - сульфата серебра. Остаток бихромата калия находят титрованием раствором соли Мора и по разности определяют количество бихромата калия, израсходованное на окисление органических веществ.

В термостойкую колбу помещают 2 мл сточной воды, 18 мл дистиллированной воды, добавляют 10 мл бихромата калия, 30 мл раствора сульфата серебра в концентрированной серной кислоте и для равномерного кипения несколько кипелок. К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят в течение 2 ч. После охлаждения промывают холодильник 50 мл дистиллированной воды, отсоединяют его, добавляют в колбу, омывая ее стенки еще 50 мл дистиллированной воды, вновь охлаждают. Добавляют индикатор ферроин и титруют избыток бихромата калия раствором соли Мора до перехода окраски из синевато-зеленой в красно-коричневую. Аналогично проводят холостой опят с 20 мл дистиллированной воды.

Величину ХПК определяют по формуле:

$$C_x = \frac{8{,}0 \cdot (V_{MX} - V_M) \cdot C_M \cdot 1000}{V}$$

где V_{MX} объем раствора соли Мора, израсходованной на титрование в холостом опыте, мл; V_M объем раствора соли Мора, израсходованной на титрование пробы воды, мл; $C_м$ - эквивалентная концентрация соли Мора, моль/л; V - объем пробы воды, взятый для определения, мл; 8,0 - масса миллиграмм - эквивалента кислорода, мг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной диссертации проведено комплексное исследование взаимодействия четвертичных солей диметиламиноэтилметакрилата с мицеллами алкилсульфатов натрия и последующей полимеризации, формирующихся ассоциатов, в результате которого установлены закономерности и выявлены оптимальные условия проведения полимеризации по матричному механизму. Охарактеризованы продукты полимеризации, представляющие собой комплексы полиэлектролит – ПАВ, и оценена возможность их практического применения для очистки сточных вод, содержащих эмульгированные органические вещества. Проведено детальное изучение молекулярно-массовых характеристик синтезированных полиэлектролитов и установлено, что при проведении процесса полимеризации в оптимальных условиях возможно получение полиэлектролитов, имеющих не только высокую молекулярную массу, но и пониженный коэффициент полидисперсности.

Подводя итог проведенным исследованиям, хотелось бы отметить, что, как подробное кинетическое исследование процесса полимеризации, так и оценка коэффициентов полидисперсности методом ГПХ, несомненно, необходимы. К сожалению, проведение этих исследований в настоящий момент невозможно. Так, например, такие традиционно применяемые методы изучения кинетики полимеризационных процессов, как калориметрия, дилатометрия, УФ-спектроскопия, оказались неподходящими для исследуемых систем. Использование ГПХ также невозможно ввиду отсутствия подходящих стандартов, как по химической природе, так и по молекулярной массе. Изучение кинетики полимеризации может оказаться возможным с использованием ИК-спектроскопии, а в качестве стандартов для оценки коэффициентов полидисперсности синтезированных ПЭ методом ГПХ целесообразно получить стандарты путем фракционирования ПЭ, полученных РП, так как такие ПЭ характеризуются высокой полидисперсностью. Разработка соответствующих методик является предметом будущих исследований.

Совокупность полученных результатов позволяет сделать следующие **выводы:**

1. Изучена полимеризация триметилоксиэтилметакрилоиламмоний метилсульфата, N,N-диметил-N-этил-оксиэтилметакрилоиламмоний хлорида и N-бензил-N,N-диметилоксиэтилметакрилоиламмоний хлорида в мицеллярных растворах октил-, децил- и додецилсульфата натрия в присутствии инициаторов – трет-бутилпероксипропанола-2 и 2,2’–азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида, и показано, что продукты полимеризации представляют собой комплексы ПЭ – ПАВ, являющиеся эффективными реагентами для очистки сточных вод, содержащих эмульгированные органические вещества, а ПЭ, выделенные из этих комплексов характеризуются высокой молекулярной массой и пониженным коэффициентом полидисперсности.
2. На основании проведенных исследований впервые установлено, что мицеллы поверхностно-активных веществ могут быть успешно использованы в качестве матриц для проведения полимеризации ионогенных мономеров в водных растворах.
3. На основании детальных исследований взаимодействия ионных мономеров с мицеллами противоположно заряженных ПАВ впервые установлено, что при связывании мономеры локализуются на поверхности мицелл, причем высокие концентрации компонентов (вплоть до 2,5 М мономера и 1,5 М ПАВ) не препятствуют связыванию, а уменьшение длины алкильного фрагмента ПАВ приводит к ослаблению связывания мономера с мицеллами.
4. Определены оптимальные условия для осуществления полимеризации на мицеллах ПАВ по матричному механизму.
5. На основании изучения закономерностей полимеризации ионогенных мономеров в мицеллярных растворах противоположно заряженных ПАВ в широком интервале концентраций ПАВ и мольных соотношений мономер/ПАВ показано, что фазовое состояние продуктов полимеризации определяется составом реакционной смеси. Разработана методика выделения полиэлектролитов из продуктов полимеризации.
6. Впервые показано, что ПЭ, синтезированные в условиях, способствующих полимеризации на мицеллах ПАВ по матричному механизму, имеют высокую среднемассовую молекулярную массу и характеризуются более низким

коэффициентом полидисперсности по сравнению с ПЭ, получаемыми свободнорадикальной полимеризацией в водных растворах.

7. На основании изучения комплексообразования полимеров, полученных в условиях матричной полимеризации, с противоположно заряженными ПАВ впервые установлено, что могут быть получены водорастворимые комплексы, заметно обогащенные ионами ПАВ по сравнению с комплексами свободнорадикальных полимеров.
8. Показано, что комплексы синтезированных ПЭ являются более эффективными реагентами в процессах очистки жиросодержащих сточных вод, по сравнению с реагентами, применяемыми в настоящее время: применение комплексов ПЭ-ПАВ в процессе очистки сточных ОАО «Волгомясомолторг» позволило снизить содержание жиров в сточной воде на 93 %, ХПК – на 59 %, взвешенных веществ – на 67 %, сухого остатка – на 58 %.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зезин, А.Б. Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов / А.Б. Зезин, В.А. Кабанов // Успехи химии. - 1982. - Т. LI, Вып. 9. - С. 1447 - 1483.

2. Изумрудов, В.А. Явления самосборки и молекулярного "узнавания" в растворах (био)полиэлектролитных комплексов / В.А. Изумрудов // Успехи химии. – 2008. – Т.77, № 4. – С. 401-415.

3. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]; пер. с англ. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.

4. Комаров, С.М. Полиэлектролиты на службе мира и на тропе войны / С.М. Комаров // Химия и жизнь. – 2003. - № 5. – С. 8 – 13.

5. Полиэлектролитные комплексы лактоферрина и pH-чувствительные микрочастицы на их основе / Н.Г. Балабушевич [и др.] // Прикладная биохимия и микробиология. – 2014. – Т50, №2. – С. 232 – 239.

6. Изумрудов, В.А. Растворимые полиэлектролитные комплексы биополимеров / В.А. Изумрудов // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2012. – Т. 54, № 7. – С. 1086 – 1095.

7. Новаков, И.А. Полимеризация 1,2-диметил-5- винилпиридиний метилсульфата и свойства образующихся полиэлектролитов / И.А. Новаков, А.В. Навроцкий // Высокомолекулярные соединения. Сер. С. - 2002. - Т. 44, № 9. - С. 1660-1676.

8. Синтез и флокулирующая способность пиридиниевых полиэлектролитов / И.А. Новаков [и др.] // Журнал прикладной химии. - 2003. - Т.76, Вып. 7. - С. 1200-1206.

9. Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations / Nikos Hadjichristidis [et. al.] // Progress in Polymer Science. – 2006. – Vol. 31, Is. 12. – P. 1068–1132.

10. Якиманский, А.В. Механизмы «живущей» полимеризации виниловых мономеров / А.В. Якиманский // Высокомолекулярные соединения. Сер. С. – 2005. – Т. 47, № 7. – С. 1241 – 1301.

11. Паписов, И.М. Матричная полимеризация и другие матричные и псевдоматричные процессы как путь получения композиционных материалов / И.М. Паписов // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. - 1997. - Т. 39, № 3. - С. 562 - 574.

12. Polowinski, S. Template polymerisation and co-polymerisation / S. Polowinski // Progress in Polymer Science. – 2002. – Vol. 27, № 3. – P. 537–577.

13. Lindman, B. Polymer-Surfactant Interactions - Recent Developments / B. Lindman, K. Thalberg // Interaction of Surfactants with Polymer and Proteins. Eds: Goddard E.D., Ananthapadmanabhan K.P. // CRS Press, USA, 1993. – p. 5-277.

14. Eatough, D.J. A calorimetric investigation of micelle formation in aqueous sodium dodecylsulfate solutions / D.J. Eatough, S.J. Rehfeld // Thermochimica Acta. – 1971. – V.2, №6. – P. 443-456.

15. A conductance study to analyze the effect of organic solvents on micellization behavior of carbohydrate –surfactant system at variable temperatures / S. Chauhan [et al] // Fluid Phase Equilibria. – 2014. – V.375. – P. 286-292.

16. Asad Muhammad Khan Determination of critical micelle concentration of sodium dodecyl sulfate and the effect of low concentration of pyrene on its CMC / Asad Muhammad Khan, Syed Sakhawat Shah // Chemical Society of Pakistan. – 2008. – V. 30, №2. – P. 186-192.

17. Dey, Ja. Aggregation of sodium dodecylsulfate in aqueous nitric acid medium / Ja. Dey, K. Ismail // The Journal of Colloid and Interface Science. – 2012. – Vol. 378. – P. 144-151.

18. Warr, G.G. Determination of Micelle Size and Polydispersity by Fluorescence Quenching Experimental Results / G.G. Warr, Franz Grieser, D. Fennel1 Evans // Journal of the Chemical Society Faraday Transactions. – 1986. –V. 82, №6. – P. 1829-1838

19. Moroi, Y. Determination of micellar aggregation number of alkylsulfonic acids by fluorescence quenching method / Y. Moroi, R. Humphry-Baker, M. Gratzel // Journal of Colloid and Interface Science. – 1987. – V.119, №2 – P. 588-591.

20. Мицеллообразование анионного ПАВ природного происхождения в водных средах / С.В. Шилова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 16. – С. 44 – 46.

21. ESR stidy of sodium dodecyl sulfate and dodecyltrimethylammonium bromide micellar solutions. Effect of urea / P. Baglioni [et al] // The Journal of Physical Chemistry. – 1990. – V.94, №21. – P. 8218-8222.

22. Investigation of SDS, DTAB and CTAB micelle microviscosities by electron spin resonance / Mohamed A. Bahria [et al] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2006. – V. 290, № 1-3. – P. 206-2126

23. Эффективные коэффициенты самодиффузии ионов в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия / Ю.Ф. Зуев [и др.] // Коллоидный журнал. – 2011. – Т. 73, № 1. – С. 43-49

24. Архипов, В.П. Связывание молекул растворителя мицеллами ионогенных поверхностно-активных веществ/ В.П. Архипов, З.Ш. Идиятуллин // Журнал физической химии. – 2012. – Т.86, № 1. – С. 150-154.

25. Surface tension isotherms, adsorption dynamics and dilational visco-elasticity of sodium dodecyl sulphate solutions / V.B. Fainerman [et al] //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2010. – V. 354, № 1–3. – P. 8-15.

26. Подчасская, Е.С. Влияние фонового электролита на предмицеллярную ассоциацию и среднюю активность ионов додецилсульфата натрия / Е.С. Подчасская, О.Г. Усьяров // Коллоидный журнал. – 2005. – Т.67, №2. – С.206-212.

27. Русанов, А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ / А.И. Русанов. – С-Пб.: Химия, 1992. - 279 с.

28. Маркина, З.Н. Предмицеллярная ассоциация в водных растворах ионогенных и неионогенных ПАВ / З.Н. Маркина, Л.П. Паничева, Н.М. Задымова // Журн. Всесоюзн. хим. общ. им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. 34, №2. – С. 101-108.

29. Dutkiewicz, E. Effect of electrolytes on the physicochemical behaviour of sodium dodecyl sulphate micelles / E. Dutkiewicz, A. Jakubowska // Journal of Surface Science and Technology. – 2002. – V. 280, № 11. – P. 1009-1014.

30. Фендлер, Е. Методы и достижения в физико-органической химии; под ред. И.П. Белецкой/ Е. Фендлер,.Дж. Фендлер //Мир. Москва. 1973. - 222 с.

31. Danov, Kassimir D. Micelle-monomer equilibria in solution of ionic surfactant and in ionic-nonionic mixtures: a generalized phase separation model / Kassimir D. Danov, Peter A. Kralchevsky, Kavssery P. Ananthapadmanabhan // Advances in Colloid and Interface Science. – 2014. – Vol. 206. – P. 17 – 45.

32. Patist, Alexander. Effect of long chain alcohols on micellar relaxation time and foaming properties of sodium dodecyl sulfate solution / Alexander Patist, Teri Axelberd, Dinesh O. Shah // Journal of Colloid and Interface Science. – 1998. – V.208. – P. 259-265.

33. Mass transport in micellar surfactant solutions: 1. Relaxation of micelle concentration, aggregation number and polydispersity / K.D. Danov [et al] // Advances in Colloid and Interface Science. – 2006. – Vol. 119. – P. 1 – 16.

34. Importance of micellar kinetics in relation to technological processes / Alexander Patist [et al] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2002. – V.245. – P. 1-15.

35. Goddard, E.D. Polymer-Surfactant Interaction. Part 2. Polymer and Surfactant of Opposite Charge / E.D. Goddard // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1986. - Vol. 19. - P. 301-329.

36. Evans, D.F. The colloidal domain - where physics, chemistry, biology and technology meet / D. F. Evans, H. Wennerstrom. – New York: John Wiley and Sons, 1999 – 672 p.

37. Shah, S.S. Micellization parameters and electrostatic interactions in micellar solution of sodium dodecyl sulfate at different temperatures/ S.S. Shah, N.U. Jamroz, Q.M. Sharif // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2001. – V.178. – P.199-206.

38. Aggregation number and critical micellar concentration of surfactant determined by time-dependent static light scattering and conductivity / Caroline Thevenot [et al] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – V.252. – P.105-111.

39. Rafati, Amir Abbas Investigation of the aggregation number, degree of alcohol attachment and premicellar aggregation of sodium dodecyl sulfate in alcohol-water mixtures / Amir Abbas Rafati, Husein Gharibi, Mehdi Rezaie-Sameti // Journal of Molecular Liquids. – 2004. – Vol. 111. – P. 109-116.

40. Determination of the physico-chemical parameters and aggregation number of surfactant in micelles in binary alcohol-water mixtures / S. Javadian [et al] // Journal of Molecular Liquids. – 2008. – Vol. 1371. – P. 74-79.

41. Abu-Hamdiyyah, Mohammad. Distribution coefficients of nonpolar additives and factors determining the solubilization tendency as a function of surfactant chain length in aqueous solutions of sodium alkyl sulfates / Mohammad Abu-Hamdiyyah, Ibrahim A. Rahman // The Journal of Physical Chemistry. – 1987. – V.91. – P. 1530-1535.

42. Das, D. Aggregation and adsorption properties of sodium dodecyl sulfate in water-acetamide mixtures /D. Das, K. Ismail // Journal of Colloid and Interface Science. – 2008. – V.327. – P. 198-203.

43. Umlong, I.M. Micellization behaviour of sodium dodecyl sulfate in different electrolyte media / I.M. Umlong, K. Ismail // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2007. – V. 299, № 1-3. – P. 8-14.

44. Umlong, I.M. Micellization Behaviour of Sodium Dodecylsulfate and Dioctyl Sulfosuccinate in the presence of Sodium Salicylate/ I.M. Umlong, K. Ismail // J. Surface Sci. Technol. – 2006. – V. 22, № 1-2. – P. 101-117.

45. Berthod, A. Micellar Liquid Chromatography / A. Bertrod, Garcia-Alvarez-Coque C. - New York: Marcel Dekker Inc, 2000. – 632 p.

46. Candau, S. Effect of alcohols on the properties of micellar systems: III. Elastic and quasielastic light scattering study / S. Candau, R. Zana // Journal of Colloid and Interface Science. – 1981. – V. 84, № 1. – P. 206-219.

47. Lopez-Grio, S. Chromatographia / S. Lopez-Grio, J.J. Baeza-Baeza, Garcia-Alvarez-Coque M.C., 1998. – 663 p.

48. Shirahama, K. The CMC-decreasing effects of some added alcohols on the aqueous sodium dodecyl sulfate solutions / K Shirahama, T. Kashiwabara // Journal of Colloid and Interface Science. – 1971. – V. 36, № 1. – P. 65-70.

49. Rafati, A.A. Investigation of the aggregation number, degree of alcohol attachment and premicellar aggregation of sodium dodecyl sulfate in alcohol–water mixtures/ A.A. Rafati, H. Gharibi, M. Rezaie-Sameti // Journal of Molecular Liquids. – 2004. – V. 111, № 1-3. – P. 109-116.

50. Шилова, С.В. Термодинамика мицеллообразования в водно-спиртовых растворах тетрадецилсульфата натрия / С.В. Шилова, А.Я. Третьякова, В.П. Барабанов // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 1. – С. 59-63.

51. Влияние пропанола-1 на мицеллообразование а лкилсульфатов натрия в водных растворах / С.В. Шилова и [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 11. – С. 57 – 60.

52. Изучение влияния бутанола-1 на мицеллообразование додецилсульфата натрия в водных растворах методом флуоресцентной спектроскопии / С.В. Шилова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57, № 7. – С. 70 – 73.

53. Micellar liquid chromatography retention model based on mass-action concept of micelle formation / L.P. Loginova [et al] // Journal of Chromatography A. – 2006. – V. 1104, № 1-2. – P. 190-197.

54. Bakshi, M.C. Micelle Formation by Sodium Dodecyl Sulfate in Water-Additive Systems/ M.C. Bakshi // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1996. – V. 69, № 10. – P. 2723-2729.

55. Samokhina, L. The Quantitative Characterization of Chemical Modification of Sodium Dodecyl Sulphate Micellar Solutions and Retention Model in Micellar Liquid Chromatography / L. Samokhina, L. Loginova, D. Stepanko // Tenside Surfactants Detergents. – 2006. – V. 43, № 1. – P. 6-11.

56. Micellization of ionic surfactants in aqueous-rich region of organic solvents: A conductometric study of micellization behaviour of sodium dodecylsulfate in aqueous-rich

region of 1-BuOH, 2-BuOH, t-BuOH at different temperatures / M.S. Chauhan [et al] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2000. – V. 166, № 1-3. – P. 51-57.

57. Dubey, N. A Conductometric Study of Interaction between Sodium Dodecyl Sulfate and 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol and 1-Hexanol at Different Temperatures / N. Dubey // Journal of Surface Science and Technology – 2008. – V. 24, № 3-4. – P. 139-148.

58. Nagarajan, R. Water Activity in Aqueous Solutions of Inhomogeneous Electrolytes/ R Nagarajan, E Ruckenstein // Journal of Colloid and Interface Science. – 1979. – V. 71. № 3. – P. 580-604.

59. Shanks, P.C. Estimation of micellization parameters of aqueous sodium dodecyl sulfate from conductivity data/ P.C. Shanks , E.I. Franses // The Journal of Physical Chemistry. – 1992. – V. 96, № 4. – P. 1794-1805.

60. Miura, M. The second CMC of the aqueous solution of sodium dodecyl sulfate. 1. Conductivity / M. Miura, M. Kodama // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1972. – V. 45, №2. – P. 428-431.

61. Kubota, Y. The second CMC of the aqueous solution of sodium dodecyl sulfate. 4. Fluorescence Depolarization / Y. Kubota, M. Kodama, M. Miura // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1973. – V. 46, №1. – P. 100-103.

62. Zhao, J. NMR study of the transformation of sodium dodecyl sulfate micelles / J. Zhao, B.M. Fung // Langmuir. – 1993. – V.19, №. 9. – P. 1228-1231.

63. Dutkiewicz, E. Water Activity in Aqueous Solutions of Inhomogeneous Electrolytes/ E. Dutkiewicz, A. Jakubowska // The Journal of Physical Chemistry. B. – 1999. – V. 103, № 45. – P. 9898-9902.

64. Ikeda, S. Rodlike Micelles of Sodium Dodecyl Sulfate in Concentrated Sodium Halide Solutions / S. Ikeda, S. Hayashl, T. Imae // The Journal of Physical Chemistry. – 1981. – V. 85, № 2. – P. 106-112.

65. Ikeda, S. Micelle Size and Shape of Sodium Dodecyl Sulfate in Concentrated NaCl Solutions / S. Ikeda, S. Hayashl, // The Journal of Physical Chemistry. – 1980. – V. 84, № 7. – P. 744-751.

66. Hassan, P.A. Microstructural Changes in SDS Micelles Induced by Hydrotropic Salt / P.A. Hassan, S.R. Raghavan, E.W. Kaler // Langmuir. – 2002. – V. 18, № 7. – P. 2543-2548.

67. Cochin, D. Photopolymerization of micelle-forming monomers. 1. Characterization of the systems before and after polymerization / D. Cochin, F.Candau, R. Zana // Macromolecules. – 1993. – V.26, №21. – P. 5755-5765.

68. Nalwa, H.S. Handbook of Nanosructured Materials and Nanotechnology. / H. G. Elias. – New York: Academic Press, 2000. – 577 p.

69. Синтез, гидродинамические и конформационные свойства поли(n-акрилоил-11-аминоундекановой) кислоты в растворах / Н.В. Цветков [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2011. – Т. 53, № 5. – С. 659-667.

70. Summers, M. Applications of polymerizable surfactants / M. Summers, J. Eastoe // Advances in Colloid and Interface Science. – 2003. – V. 100-102. – P. 137-152.

71. Thünemann, A.F. Polyelectrolyte–surfactant complexes (synthesis, structure and materials aspects) / A.F. Thünemann // Progress in Polymer Science. – 2002. – V.27, №8. – P. 1473-1572.

72. Паширова, Т.Н. Полимеризованные мицеллы на основе поли-11-(акрилоиламино)ундекановой кислоты: агрегационные свойства и влияние на скорость гидролиза эфиров кислот фосфора / Т.Н. Паширова [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2016. - № 1. – С. 268-272.

73. Zorin, I. Novel surfactant-selective membrane electrode based on polyelectrolyte-surfactant complex / I. Zorin [et al] // Talanta. – 2014. – Vol. 130. – P. 177-181.

74. Lerebours, B. Polymerization of cetyltrimethylammonium methacrylate direct micelles / B. Lerebours, B. Perly, M.P. Pileni // Progress in Colloid and Polymer Science. – 1989. – V. 79. – P. 239-243.

75. Lerebours, B. Polymerization of cetyltrimethylammonium methacrylate micellar solution / B. Lerebours, B. Perly, M.P. Pileni // Chemical Physics Letters. – 1988. – V. 147, №5. – P. 503-508.

76. Egorov, V.V. Radical polymerization of micelle-forming monomers in water / V.V. Egorov // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 1995. – V. 33. – P. 1727-1733.

77. Hartmann, P.C. Self-assembly and influence of the organic counterion in the ternary systems dodecylamine/acrylic acid/water and dodecylamine/methacrylic acid/water / P.C. Hartmann, Ph. Dieudonné, R.D. Sanderson // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – V. 284. – P. 289-297.

78. Hartmann, P.C. Templating polymerization of dodecilammonium surfactants with polymerizable (meth)acrylate counter ions / P.C. Hartmann, R.D. Sanderson // Macromolecular Symposya. – 2005. – V. 225. – P. 229-237.

79. Gerber, M.J. Characterization of rodlike aggregates generated from cationic surfactant and a polymerizable counterion / M.J. Gerber, S.R. Kline, L.M. Walker // Langmuir. – 2004. – V. 20. – P. 8510-8516.

80. Gerber, M.J. Controlling dimensions of polymerized micelles: micelle template versus reaction conditions / M.J. Gerber, L.M. Walker // Langmuir. – 2006. – V. 22. – P. 941-948.

81. Kline, S. R. Polymerization of rodlike micelles / S. R. Kline // Langmuir. – 1999. – V. 15. – P. 2726-2732.

82. Kline, S.R. Structural evolution during micelle polymerization / S.R. Kline // Journal of Applied Crystallography. – 2000. – V. 33. – P. 618-622.

83. Kuntz, D.M. Solution behavior of rod-like polyelectrolyte-surfactant aggregates polymerized from wormlike micelles / D.M. Kuntz, L.M. Walker // The Journal of Physical Chemistry. B. – 2007. – V. 111, №23. – P. 6417-24.

84. Walker, L.M. Wormlike micelles as a template for polymerization / L.M. Walker, D.M. Kuntz // Current Opinion in Colloid and Interface Science. – 2007. – V. 12. – P. 101-105.

85. н-Алкиламмоний 2-акриламидо-2-метилпропан сульфонаты: синтез, свойства и полимеризация / А.Ю. Билибин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2013. – Т. 56, № 1. – С. 89-98.

86. Зорин, И.М. Исследование ассоциации в водных растворах 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната н-додециламмония / И.М. Зорин [и др.] // Коллоидный журнал. – 2014. – Т. 76, № 3. – С. 342 – 346.

87. Micellar polymerization of alkylammonium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonates in the solvents of different polarities and properties of resulting polyelectrolyte-surfactant complexes / A.Y. Bibilibin [et al] // Colloid & Polymer Science. – 2015. – Vol. 293, № 4. – P. 1215 – 1225.

88. Мельников, А.Б. Фиксация структуры мицелл путем полимеризации мономеров: гидродинамические свойства полимеризованных мицелл / А.Б. Мельников, Е.А. Антонов, А.З. Хрусталев // Коллоидный журнал. – 2010. – Т. 72, № 4. – С. 507-511.

89. Core Cross-Linked Polymerized Micelles and Dendronized Nanoparticles / I.M. Zorin [et al] // Special Issue: Modern Trends in Polymer Science. – 2010. – V. 296, № 1. – P. 407-415.

90. Roy, S. Effect of hydrogen-bonding interactions on the self-assembly formation of sodium N-(11-acrylamidoundecanoyl)-l-serinate, l-asparaginate, and l-glutaminate in aqueous solution / S. Roy, J. Dey // Journal of Colloid and Interface Science. – 2007. – V. 307, № 1. – P. 229-234.

91. Cochin, D. Photopolymerization of micelle-forming monomers. 2. Kinetic study and mechanism / D. Cochin, F. Candau, R. Zana // Macromolecules. – 1993. – V.26, №21. – P. 5765-5771.

92. Nayak, R.R. Characterization and self-assembly of poly[sodium N-(11-acrylamidoundecanoyl)-l-alaninate] in water / R.R. Nayak, S. Roy, J. Dey // Polymer. – 2005. – V. 46, № 26. – P. 12401-12409.

93. Nayak, R.R. Characterization of polymeric vesicles of poly(sodium 11-acrylamidoundecanoate) in water / R.R. Nayak, S. Roy, J. Dey // Colloid and Polymer Science. – 2006. – V. 285, № 2. – P. 219-224.

94. Динамические поверхностные свойства растворов n-акрилоил-11-аминоундеканоата натрия и поли(n-акрилоил-11-аминоундеканоата натрия) / П.А. Яжгур [и др.] // Коллоидный журнал. – 2012. – Т.74, №6. – С.781-788.

95. Bamford, C.H. In Developments in Polymerization / C.H. Bamford. – London: Applied. Science Publishers, 1979. – p. 215–277

96. Tan, Y.Y. Template polymerization / Tan Y.Y. // Comprehensive Polymer Science and Supplements. – 1989. – V.3. – P.245-259.

97. Papisov, I.M. Matrix polymerization / I.M. Papisov // In Polymeric Materials Encyclopedia / Salamone J. C. – CRC press. – 1996. – 9600 p.

98. Polowinski, S. Template polymerization / S. Polowinski // Polymer Science: A Comprehensive Reference / K. Matyjaszewski, M. Moller – Elsevier.–2012.–p.833-856.

99. Полимеризация акриловой и метакриловой кислот на полиэтиленгликолях / И.М. Паписов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1972. – Т. 16, № 11. – С. 2462-2471.

100. Ferguson, J. Further studies on polymerizations in interacting polymer systems / J. Ferguson, Shah S.A.O. // European Polymer Journal. – 1968. – V. 4. – P. 611-619.

101. Влияние сольватации растущей цепи при матричной полимеризации метакриловой кислоты на полиэтиленгликоле / Е. Осада [и др.] // Высокомолекулярные соединения Сер. Б. – 1970. – Т.12, № 5. – С. 324-325.

102. Образование стереокомплексов в процессе полимеризации / О.В. Орлова [и др.] // Доклады АН СССР. – 1968. – Т. 178, №4. – С. 889-896.

103. Роль кооперативного взаимодействия растущих цепей и макромолекулярных матриц при полимеризации / Е. Осада [и др.] // Доклады Академии Наук СССР.- 1970.- Т. 191, №2.-С. 339-342.

104. Критическая длина растущей цепи при матричной полимеризации метакриловой кислоты на полиэтиленгликоле / Ц.И. Недялкова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б.- 1975.- Т. 17, № 3.-С. 174-175.

105. “Узнавание” комплементарного мономера при матричной полимеризации в небиополимерной системе / О.В. Каргина [и др.] // Доклады АН СССР.- 1984.- Т. 275, №3.-С. 657-660.

106. Polowinski, S. Composition Equation for Matrix Copolymerization / S. Polowinski // J. of Polym. Sci.- 1984.- Vol. 22.- P. 2887-2894.

107. Elias, H. G. Polymerization of Organized Systems / H. G. Elias. – New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1977. – 230 p.

108. Tsuchida, E. Polyelectrolyte complexes. / E. Tsuchida, K. Abe // Developments in ionic polymers. – 1986. – V. 5. – P. 191-267.

109. Tan, Y.Y. The synthesis of polymers by template polymerization / Y.Y. Tan // Progress in Polymer Science. – 1994. – Vol. 19, Is. 4. – P. 561–588.

110. Facile fabrication of pH-sensitive core–shell nanoparticles based on HEC and PMAA via template polymerization / Youwei Zhang [et al] // European Polymer Journal. – 2010. – Vol. 46, № 7. – P. 1425–1435.

111. Кабанов, В.А. Комплексобразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах./ В.А. Кабанов, И.М. Паписов // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1979. – Т. 21, №2. – С. 243-281.

112. Challa, G. Template polymerization // G. Challa, Y.Y. Tan // Pure & Appi. Chem. – 1981. – Vol. 53. – P. 627 – 641.

113. Polymerization of methacrylic acid in the presence of two competing matrices / V.Yu. Baranovskii [et al] // Polymer Science. – 1989. – Vol. 31, № 5. – P. 1080–1086.

114. Quantitative studies of interaction between complementary polymers and oligomers in solutions / V.Yu. Baranovskii [et al] // European Polymer Journal . – 1981. – Vol. 17, № 9. – P. 969–979.

115. Polyacrylamide and poly(itaconic acid) complexes / M. Kalagasidis Krusic [et al] // European Polymer Journal. – 2004. – Vol. 40, № 4. –P. 793–798.

116. Micellar interpolyelectrolyte complexes / V. Dmitry [et al] // Chemical. Society Reviews. – 2012. – Vol. 41. – P. 6888–6901.

117. Chun, M.K. Mucoadhesive drug carrier based on interpolymer complex of poly(vinyl pyrrolidone) and poly(acrylic acid) prepared by template polymerization / M.K. Chun, C.S. Cho, H.K. Choi // Journal of Controlled Release. – 2002. – Vol. 81, № 3. – P. 327–334.

118. G.O.R. Alberda van Ekenstein. A study of radical polymerization of N-vinylpyrrolidone in the presence of poly(methacrylic acid) templates by DSC / G.O.R. Alberda van Ekenstein, D.W. Koetsier, Y.Y. Tan // European Polymer Journal. –1981 –V. 17, №8. – P. 845-850.

119. Rajan, V.S. The non-aqueous polymerisation of N-vinylpyrrolidone in the presence of poly(acrylic acid) / V.S. Rajan, J. Ferguson // European Polymer Journal, – 1982. – Vol. 18, №7. – P. 633-638.

120. Кабанов, В.А. Кинетика и механизм полимеризации 4-винилпиридина на макромолекулах полиакриловой и поли-L-глутаминовой кислот / В.А. Кабанов, В.А. Петровская, В.А. Каргин // Высокомолекулярные соединения. Сер. А.- 1968.- Т. 10, № 4.-С. 925-934.

121. Конкурентное ингибирование матричной полимеризации 4-винилпиридина на поликислотах / Наркевич Л.Д. [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А.- 1970.-Т.12, № 8.-С. 1817-1823.

122. Полимеризация 4-винилпиридина в водных растворах на макромолекулах полифосфата / А.Н. Гвоздецкий [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А.-1971.- Т. 13, № 11.-С. 2409-2416.

123. Исследование структурного матричного эффекта при полимеризации 4-винилпиридина в области pH > 6,0 / Л.Д. Наркевич [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А.- 1976.- Т. 18, № 7.-С. 1578-1585.

124. Каргин, В.А. Полимеризация 4-винилпиридина на полистиролсульфокислоте / В.А. Каргин, В.А. Кабанов, О.В. Каргина // Доклады АН СССР.- 1965.- Т. 161, №1.-С. 1131-1134.

125. О механизме полимеризации 4-винилпиридина на макромолекулярных “матрицах” / О.В. Каргина [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А.- 1967.- Т. 9, № 2.-С. 340-344.

126. Кабанов, В.А. Специфическая полимеризация солей 4-винилпиридина / В.А. Кабанов, К.В. Алиев, В.А. Каргин // Высокомолекулярные соединения. Сер. А.- 1968.- Т. 10, № 7.-С. 1618-1632.

127. Специфическая полимеризация солей 4-винилпиридина / В.А. Каргин [и др.] // Доклады АН СССР.- 1965.- Т. 160, №3.-С. 604-607.

128. Кабанов, В.А. Механизм матричного синтеза солевых полимер-полимерных комплексов / В.А. Кабанов, О.В. Каргина, В.А Петровская // Высокомолекулярные соединения. - 1971.- Т. 13, № 2.-С. 348-365.

129. Polypeptides. VIII. Molecular Configurations of Poly-L-glutamic Acid in Water-Dioxane Solution / P. Doty [et al] // Journal of Polymer Science.-1957.- V. XXIII.- P. 851-861.

130. Jae-Soon, Ahn A novel mucoadhesive polymer prepared by template polymerization of acrylic acid in the presence of chitosan / Jae-Soon Ahn, Hoo-Kyun Choi, Chong-Su Cho // Biomaterials. – 2001. – № 22. – С. 923-928

131. Паписов, И.М. О принципиальной возможности регенерации макромолекулярной матрицы в процессе матричной полимеризации / И.М. Паписов, А.А Литманович // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1985. – Т. 27, № 10. – С. 2157–2159.

132. Взаимодействие катионного мономера с додецилсульфатом натрия в разбавленных водных растворах: ЭПР-исследование / М.В. Мотякин [и др.] // Коллоидный журнал. – 2009. – Vol. 71, № 5. – P. 657 – 661.

133. Структурные и кинетические матричные эффекты при полимеризации 4-винилпиридина в водных растворах полистиролсульфоната натрия и додецилсульфата натрия / Л.Д. Наркевич [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1976. – Т. 18, № 10. –С. 2353–2356.

134. Коробко, Т.А. Конкурентные взаимодействия в растворах разноименно заряженных полиэлектролитов и анионных поверхностно-активных веществ / Т.А. Коробко, В.А. Изумрудов, А.Б. Зезин // Высокомолекулярные соединения. – 1993. – Т. 35, № 1. – С. 87 – 92.

135. Взаимодействие мицеллообразующих поверхностно-активных веществ с нестехиометричными полиэлектролитными комплексами / Листова О.В. [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1990. – Т. 32, № 7. – С. 155 – 158.

136. Роль неполярных взаимодействий в реакциях нестехиометричных интерполиэлектролитных комплексов с анионами поверхностно-активных веществ/ Т.А. Коробко [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1994. – Т. 36, № 2. – С. 223 – 228.

137. Manning, G.S. Counterion binding in polyelectrolyte theory/ G.S. Manning // Accounts of Chemical Research. – 1979. – Vol.12, № 12. – P.443 – 449.

138. Manning, G.S. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions: Mixtures of counterions, species selectivity, and valence selectivity / G.S. Manning // The Journal Physical Chemistry. – 1984. – Vol. 88, № 26. – P. 6654 – 6661.

139. Satoh, M. Effect of hydrophobic hydration on counterion binding of polycations. / M. Satoh, E. Yoda, J. Komiyama // Macromolecules. – 1991. – Vol. 24, № 5. – P. 1123 – 1127.

140. Punitha, S. Molecular interactions of surfactants with polymer in aqueous solutions / S. Punitha, R. Uvarani // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. – 2012. – Vol. 4, № . – P. 387 – 392.

141. Singh, Th.C. Dynamic Light Scattering and Viscometric Studies on the Interaction of Bacterial Capsular Polysaccharide, Klebsiella K40, with Pure and Mixed Surfactant Systems in Aqueous Media / Th.C. Singh, R.K. Nath, K. Manna, A.K. Panda // Journal of Surface Science and Technology. – 2013. – Vol. 29, № 1. – P. 101 – 112.

142. Hayakawa, K. Interactions between Polymers and Cationic Surfactants / K. Hayakawa, D.N. Rubingh, P.M. Holland // Marcel Dekker, New York. – 1991. – P. 189 – 248.

143. Hayakawa, K. Surfactant-Polyelectrolyte Interactions. Binding of Dodecyltrimethylammonium Ions by Sodium Dextran Sulfate and Sodium Poly(styrenesulfonate) in Aqueous Solution in the Presence of Sodium Chloride / K. Hayakawa, J.C.T. Kwak // The Journal Physical Chemistry. – 1982. – Vol. 86, № 19. – P. 3866 – 3870.

144. Satake, I. The Cooperative Binding Isotherms of Sodium Alkanesulfonates to Poly(l-methyl-4-vinylpyridinium chloride) / I. Satake, K. Hayakawa, M. Komaki, T. Maeda // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1984. – Vol. 57, № 10. – P. 2995 – 2996.

145. Gregor, H.P. Potentiometric Titration of Polyacrylic and Polymethacrylic Acids with Alkali Metal and Quaternary Ammonium Bases / H.P. Gregor, M. Frederick // Journal of Polymer Science. – 1957. – Vol. 23. – P. 451 – 465.

146. Shimizu, T. Cooperative Binding of Surfactant Ions by Small Oligomers of Opposite Charge / T. Shimizu // The Journal Physical Chemistry. – 2003. – S. B. – Vol. 107, № 32. – P. 8228 – 8231.

147. Зезин, А.Б. Кооперативное взаимодействие синтетических полиэлектролитов в водных растворах / А.Б. Зезин, В.В. Луценко, В.Б. Рогачева // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1972. – Т. 16, № 4. – С. 1966 – 1971.

148. Wang, C. New Insights on the Interaction Mechanism within Oppositely Charged Polymer/Surfactant Systems / C. Wang, K.C Tam // Langmuir. – 2002. – Vol.18, № 17. – P. 6484-6490.

149. Ritacco, H. Critical aggregation concentration in the PAMPS (10%) /DTAB system / H. Ritacco; D.H. Kurlat // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2003. – Vol. 218. – P. 27 – 45.

150. Ritacco, H. Properties of Aqueous Solutions of Polyelectrolytes and Surfactants of Opposite Charge: Surface Tension, Surface Rheology, and Electrical Birefringence Studies / H. Ritacco; D.H. Kurlat, D.J. Langevin // Journal Physical Chemistry B. – 2003. – Vol. 10, № 34. – P. 9146 – 9158.

151. Breuer, M.M. Interactions between macromolecules and detergents / M.M. Breuer; I.D. Robb // Chemistry & Industry. – 1972. – Vol. 13. – P. 530-535.

152. Fluorescence Probe Study of the Interactions between Nonionic Poly(oxyethylenic) Surfactants and Poly(acrylic acid) in Aqueous Solutions / M. Vasilescu [et al] // Langmuir. – 1997. – Vol. 13, № 26. – P. 6951–6955.

153. Anghel, D.F. Electrical conductivity of aqueous polymer solutions. Effects of octaethylene glycol mono(n-dodecyl) ether upon the poly(acrylic acid) coil / D.F Anghel, S.Saito, A. Baran // Langmuir. – 1998. – Vol. 14, № 26. – P. 5342–5349.

154. Mohammad, S.K. Micellization of Dodecyl Benzenesulfonic Acid and its Interaction with Polyethylene Oxide) Polymer / S.K. Mohammad, A. Zarshad // Journal of Chemical Society of Pakistan. – 2009. – Vol. 31, № 5. – P. 712 – 717.

155. Feitosa, E. Interactions betwen the non-ionic surfactant C12E5 and poly(ethylene oxide) studied using dynamic light scattering and fluorescence quenching / E. Feltosa, W. Brown; P. Hansson // Macromolecules. – 1996. – Vol. 29. – P. 2169 – 2178.

156. Witte, F.M. An ESR spin probe study of micelle-polymer complexes. Poly(ethylene oxide)- and poly(propylene oxide)-complexed sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide micelles / F.M. Witte, J.B.F. Engberts // Journal of organic chemistry. – 1988. – Vol. 53, № 13. – P. 3058 – 3088.

157. Brackman, J.C. Effect of surfactant charge on polymer-micelle interactions: n-dodecyldimethylamine oxide / J.C. Brackman, B.F.N. Engberts // Langmuir. – 1992. – Vol. 2, № 8. – P. 424 – 428.

158. Nystrom, B. Dynamic and Viscoelastic Properties during the Thermal Gelation Process of a Nonionic Cellulose Ether Dissolved in Water in the Presence of Ionic Surfactants / B. Nystrom, B. Lindman // Macromolecules. – 1995. – Vol. 28. – P 967 – 974.

159. Binding of dodecyloxyethylpyridinium bromide to polymer: the effect of molecular geometry of surfactant / J. Liu [et al] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. A - physicochemical and engineering aspects. – 1999. – Vol. 150, № 1. – P. 275 – 281.

160. Critical aggregation concentration in mixed solutions of anionic polyelectrolyte and cationic surfactant / N. Jain [et al] // Langmuir. – 2004. – Vol. 20, № 20. – P. 8496 – 8503.

161. Ansari, A.A. Interaction of Oppositely Charged Polymer–Surfactant System Based on Surface Tension Measurements / A.A. Ansari, M. Kamil, K. Din // Journal of Petroleum Science Research. – 2013. – Vol. 2, № 1. – P. 35 – 40.

162. Diamant, H. Self-Assembly in Mixtures of Polymers and Small Associating Molecules / H. Diamant, D. Andelman // Macromolecules. – 2000. – Vol. 33, № 21. – P. 8050 – 8061.

163. Hansson, P. Interaction of C_nTAB with Sodium (Carboxymethyl)cellulose: Effect of Polyion Linear Charge Density on Binding Isotherms and Surfactant Aggregation Number / P. Hansson, M.J. Almgren // The Journal Physical Chemistry. – 1996. – Vol. 21, № 100. – P. 9038 – 9046.

164. Wallin, T. Monte Carlo Simulations of Polyelectrolytes at Charged Micelles. 1. Effects of Chain Flexibility / T. Wallin, P. Linse // Langmuir. – 1996. – Vol. 1, № 2. – P. 305 – 314.

165. Impact of polymer tacticity on the physico-chemical behaviour of polymers proposed as therapeutics / L. Izzo [et al] // International Journal of Pharmaceutics. – 2011. – Vol. 408. – P 213 – 222.

166. Mészáros, R. Effect of Polymer molecular weight on the polymer/surfactant interaction / R. Mészáros, I. Varga, T. Gilányi // The Journal Physical Chemistry. – 2005. – Vol. 28, № 109. – P. 13538 – 13544.

167. Mya, K.Y. Effect of Ionic Strength on the Structure of Polymer−Surfactant Complexes / K.Y. Mya, A. Sirivat, A.M. Jamieson // The Journal Physical Chemistry B. – 2003. – Vol. 23, № 107. – P. 5460 – 5466.

168. Cabane, B.J. Structure of some polymer-detergent aggregates in water / B.J. Cabane // The Journal Physical Chemistry. – 1977. – Vol. 81. – P. 1639 – 1645.

169. Cabane, B.J. Organization of surfactant micelles adsorbed on a polymer molecule in water : a neutron scattering study / B. Cabane, R. Duplessix // The Journal Physical Chemistry. – 1982. – Vol. 43. – P. 1529– 1542.

170. Plucktaveesak, N. Viscosity of Polyelectrolyte Solutions with Oppositely Charged Surfactant / N. Plucktaveesak, A.J. Konop, R.H. Colby // The Journal Physical Chemistry B – 2003. – Vol. 23, № 107. – P. 8166– 8171.

171. Poly((N,N,N-trimethylammonio)ethyl acrylate chloride salt)(PCMA)-SDS Complex Formation in Dilute Aqueous Solution. Light Scattering and Time-Resolved Fluorescense Quenching Measurement / J. Fundin [et al] // Macromolecules. – 1996. – Vol 29, № 4. – P. 1195 – 1203.

172. Schwuger, M.J. Mechanism of interaction between ionic surfactants and polyglycol ethers in water / M.J Schwuger // Journal of Colloid and Interface Science. – 1973. – Vol. 43. – P. 491– 498.

173. Breuer, M.M. Interactions between macromolecules and detergents / M.M. Breuer, I.D. Robb // Chemistry & Industry. – 1972. – Vol. 13. – P. 530 – 535.

174. Christina, H. Hydrodynamic and thermodynamic aspects of the SDS-EHEC-water system / H. Christina, N. Stefan, K.S. Satish, O. S. Lars // The Journal Physical Chemistry. – 1992. – Vol. 2, № 96. – P. 871 – 876.

175. Hansson, P. Phase behavior of aqueous polyion–surfactant ion complex salts: A theoretical analysis / P. Hansson // Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. – Vol. 332. – P. 183 – 193.

176. Kogej K. Association and structure formation in oppositely charged polyelectrolyte–surfactant mixtures / K. Kogej // Advances in Colloid and Interface Science. – 2010. – Vol. 158. – P. 68 – 83.

177. Нестехиометричные комплексы полианионов с бифильными катионами как особый класс поверхностно-активных полиэлектролитов / З.Х. Ибрагимова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1992. – Т. 34, №9. – С. 139 – 147.

178. Образование внутримолекулярной мицеллярной фазы как необходимое условие связывания амфифильных ионов противоположно заряженными полиэлектролитами / В.А. Касаикин [и др.] // Доклады РАН. – 1997. – Т. 354, № 4. – С. 498 – 501.

179. Касаикин, В.А. Самоорганизация мицеллярной фазы при связывании додецилсульфата полидиметилдиаллиламмоний хлоридом в разбавленном водном растворе / В.А. Касаикин [и др.] // Доклады Российской Академии наук. – 1999. – Т. 367, № 3. – С. 359– 362.

180. Степень полимеризации поли-N-этил-4-винилпиридиния критическим образом влияет на молекулярную организацию его комплексов с додецилсульфатом в водном растворе / М.В. Отдельнова [и др.] // Доклады Академии наук. – 2002. – Т. 387, № 11. – С. 1 – 4.

181. Ефремов, В.А. Модель диспропорционирования в интерполимерных реакциях / В.А. Ефремов, А.Р. Хохлов, Ю.В. Шикина // Высокомолекулярные соединения А. – 1992. – Т. 34. № 6. – С. 37.

182. Влияние фазовых переходов в растворах комплексов ионогенных ПАВ с противоположно заряженными полиэлектролитами на молекулярную подвижность ионов ПАВ во внутрикомплексных мицеллах/ Ю.А. Захарова [и др.] // Коллоидный журнал. – 2002. – Т. 64, №2. – С. 170 – 175.

183. Захарова, Ю.А. Плотность заряд на цепи поли-N-этил-4-винилпиридиния критическим образом влияет на фазовое поведение его комплексов с противоположно заряженным ПАВ в водном растворе/ Ю.А. Захарова, Е.В. Мороз, М.В. Отдельнова // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 438, № 2. – С.203 – 206.

184. Обратимые температурные превращения комплексов поли-N-этил-4-винилпиридиния с додецилсульфатом в водно-солевых растворах / М. В. Отдельнова [и др.] // Высокомолекулярные соединения, Сер.: А и Б. – 2006. – Т. 48, № 4. – С. 646 – 656.

185. Maeda, Y. Hydration and phase behavior of poly(N-vinylcaprolactam) and poly(N-vinylpyrrolidone) in water / Y. Maeda, T. Nakamura, I. Ikeda // Macromolecules. – 2002. – Vol. 35, № 1. – P. 217 – 222.

186. Влияние температуры на растворимость интерполиэлектролитных комплексов в водно-солевых растворах / Ж.Г. Гуляева [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1997. – Т. 39, № 2. – С. 301 – 305.

187. Aseyev, V. Non-ionic Thermoresponsive Polymers in Water. In Self Organized Nanostrcutures of Amphiphilic Block Copolymers II / V. Aseyev, H. Tenhu, F. Winnik // Advances in Polymer Science. – 2010. – Vol. 57. – 1 – 61.

188. Fundin, J. Polymer/surfactant interactions. Sodium poly (styrene sulfonate) and CTAB complex formation. Light scattering measurements in dilute aqueous solution / J. Fundin, W. Brown // Macromolecules. – 1994. – Vol. 27, № 18. – P. 5024 – 5031.

189. Полиэлектролиты в решении экологических проблем /В.А. Кабанов [и др.] // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, №3. – С.595-601.

190. Новые экологически безопасные высокомолекулярные флокулянты – катионные полиэлектролиты / В.Н. Сюткин [и др.] // Химия растительного сырья. – 2000. - №2. – С. 61-66.

191. Исследование влияния катионных полиэлектролитов на состояние анионных красителей в растворе / М.Н. Кротова [и др.] // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2006. – №3. – С.58-61.

192. Применение производных алкиламинов в процессах закрепления окрасок текстильных материалов, колорированных активными красителями / М.Н. Кротова [и др.] // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2006. – №6. – С.68-70.

193. Повышение устойчивости окрасок к мокрым обработкам при крашении водорастворимыми красителями / Е.Ю. Куваева [и др.] // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2003. - №2. – С.49-51.

194. Система додецилсульфат натрия-полиэтиленимин-вода. Самоорганизация и каталитическая активность / Л.Я. Захарова [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2005. – № 3. – С. 630 – 638.

195. Кабанов В.А. От синтетических полиэлектролитов к полимер-субъединичным вакцинам. (Обзор) // Высокомолекулярные соединения Сер. А.-2004.-Т. 46, № 5.- С. 759 – 782.

196. Пат. РФ 1172237 Российская Федерация, МКИ7 C08F220/34, C08F226/10, C08F8/00, A61K31/795. Водорастворимые комплексы катионных полиэлектролитов и анионных поверхностно-активных веществ, обладающие массо- и ростстимулирующей активностью в отношении животных / Ю.А. Уханев, В.Н. Конюхов, И.В. Маркова, М.В. Неженцев, В.В. Копейкин, Е.Ф.Панарин; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Самарская государственная архитектурно-строительная академия». – №2001100648/15; заявл. 09.01.2001 ; опубл. 10.05.2004.

197. Пат. РФ 1381945 Российская Федерация, МКП6 C08F226/10, C08K3/24. Способ получения стимуляторов роста животных/ В.В. Копейкин, М.В. Неженцев, Е.Ф. Панарин, В.Н. Конюхов, И.В. Маркова, Ю.А. Уханев, А.Р. Данилов; заявители и патентообладатели Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинградский педиатрический медицинский институт, Северо-Западное научно-производственное объединение по селекции и растениеводству "Белогорка" Отделения ВАСХНИЛ по Нечерноземной зоне РСФСР, Ленинградский сельскохозяйственный институт. – № 3982152/05; заявл. 26.11.1985; опубл. 30.04.1995.

198. Пат. РФ 2034794 Российская Федерация, МКП6 C02F1/56. Способ очистки сточных вод красильного производства/ В.А. Касаикин, Ю.А. Захарова, Т.К. Бронич, В.Г. Сергеев, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов, Д.В. Новосельцева, Р.А. Мкртчян, М.М. Сулимов; заявители и патентообладатели В.А. Касаикин, Ю.А. Захарова, Т.К. Бронич, В.Г. Сергеев, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов, Д.В. Новосельцева, Р.А. Мкртчян, М.М. Сулимов. – № 5066103/26; заявл. 08.09.1992; опубл. 10.05.1995.

199. Interaction of cationic surfactant and anionic polyelectrolytes in mixed aqueous solutions / G. Petzold [et al] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2008. – V.319, №1-3. – P. 43-50.

200. Dye flocculation using polyampholytes and polyelectrolyte-surfactant nanoparticles / G. Petzold [et al] // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – V.104, №2. – p.1342-1349.

201. Petzold, G. Dye removal with polyelectrolytes and polyelectrolyte–surfactant complexes / G. Petzold, S. Schwarz // Separation and Purification Technology. – 2006. – V.51, №3. – P. 318-324.

202. Mihai, M. Cationic polyelectrolytes – anionic surfactant complexes used in the coagulation flocculation processes / M. Mihai, G. Dabija // U.P.B. Sci. Bull., Series B. - 2008. - V. 70, № 4. – P. 29-36.

203. Бабак, В.Г. Коллоидная химия в технологии микрокапсулирования / В.Г. Бабак. - Свердловск: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1991. – 171 с.

204. Самопроизвольное эмульгирование бензола в водных растворах поликомплексов полиэлектролит – поверхностно-активное вещество / В.А. Касаикин [и др.] // Высокомолекулярные соединения-1987.-Т. 29, № 11.- С. 803 – 804.

205. Барань Ш. Взаимодействие высокомолекулярных флокулянтов с ионогенными поверхностно-активными веществами // Коллоидный журнал. - 2002.- Т. 64, № 5.-С. 591-595.

206. Exchange between alkylammonium and sodium ions at the surface of dodecylsulfate micelles / Joao B.S. Bonilha [et al] // Journal of Colloid and Interface Science. – 1990. - Vol. 135, № 1. - P. 238-245.

207. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1973. 248 с.

208. Вассерман, А.М. Спиновые зонды в мицеллах / А.М. Вассерман // Успехи химии. - 1994. - Т. 63, № 5. - С. 391 - 401.

209. Метод спиновых меток. Теория и применение. // под ред. Берлинера Л. М.: Мир, 1979. – 640 с.

210. Лившиц В.А., Дзиковский Б.Г. Молекулярная упорядоченность и динамика на межфазных границах эмульсий масло – вода. // Журнал физической химии. - 1994, Т. 68, №9. - С.1650-1657.

211. Wasserman, A.M. EPR spin probe and spin label studies of some low molecular and polymer micelles / A.M. Wasserman, V.A.Kasaikin, V.P. Timofeev // Spectrochim. Acta. A. - 1998. -V. 54. - P. 2295-2308.

212. Егоров, В.В. Радикальная полимеризация в ассоциатах ионогенных поверхностно-активных мономеров в воде / В.В. Егоров, В.П. Зубов // Успехи химии. 1987. Т. LVI. Вып.12. С.2076-2097.

213. Durga, P. Phase and Rheological Behavior of Salt-Free Alkyltrimethylammonium Bromide/Alkanoyl-N-methylethanolamide/Water Systems / P. Durga [et al] // Langmuir. – 2003. – Vol.19, № 22. – P. 9173-9178.

214. Haiqing, Yin Microstructures and rheological dynamics of viscoelastic solutions in a catanionic surfactant system / Yin Haiqing, Lin Yiyang, Huang Jianbin //Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. - Vol. 338, № 1. – P. 177-183.

215. Pei, Xiaomei Wormlike micelles formed in catanionic systems dominated by cationic Gemini surfactant: Synergistic effect with high efficiency /Xiaomei Pei [et al] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2014. – Vol.443. – P. 508-514.

216. Pei, Xiaomei Micellar growth: Role of molecular geometry and intermolecular hydrogen bonding / Xiaomei Pei, Jianxi Zhao, Erjun Li // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2013. – Vol. 420. – P. 59 - 63.

217. Theory of the Kinetics of Micellar Equilibria and Quantitative Interpretation of Chemical Relaxation Studies of Micellar Solutions of Ionic Surfactants / E.A.G. Aniansson [et al] // The Journal of Physical Chemistry. - 1976. - V. 80. - P. 905-922.

218. Рейнер, М. Реология / М. Рейнер. – М.: Наука, 1965. – 224 с

219. Бетчелор Дж. К. Введение в динамику жидкости / Дж.К. Бэтчелор; пер. с англ. В.П. Вахомчика и А.С. Попова, под ред. Г.Ю. Степанова. - М.: Мир, 1973. - 758 с.

220. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии / Ю.Г. Фролов. - М.*:* Альянс, 2004 - 464 с.

221. Матвеенко, В.Н. Вязкость и структура дисперсных систем / В.Н. Матвеенко, Е.А. Кирсанов // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2011. - Т.52, № 4. – С. 243 – 276.

222. Экспериментальные исследования структурных изменений мицелл бромида цетилтриметиламмония / Мовчан Т.Г. [и др.] // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2006. – Т. 12, №1. – С. 83-91.

223. Экспериментальные исследования структурных изменений мицелл бромида цетилтриметиламмония в присутствии бромида калия / Мовчан Т.Г. [и др.] // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2009. – Т. 15, №1. - С. 43-51.

224. Сердюк, А.И. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ / А.И. Сердюк, Р.В. Кучер. - Киев, Наукова думка, 1978. - 204 с.

225. Волков, В.А. Влияние формы мицелл и температуры на гидратацию неионных ПАВ / А.В. Волков // Коллоидный журнал. – 1973.- Т. 36, №6. - С.1050-1053.

226. Львов, В.Г. Исследование мицеллярных свойств олеата натрия в водных растворах вискозиметрическим и ультраакустическим методами / В.Г. Львов, А.И. Сердюк // Коллоидный журнал. – 1983. - Т.45, №6. - С.1090-1096.

227. Giant micelles: properties and application / ed. by Raoul Zana and Eric W. Kaler. – Boca Raton – London – New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. – 555 p. – (Surfactant science series; 140).

228. Третьякова, А.Я. Potentiometric study of binding of sodium dodecylsulfate with synthetic cationic polyelectrolytes on the base of vinylpyridine in aqueous media / А.Я. Третьякова, А.В. Билалов, В.П. Барабанов // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1992. – Т. 34, № 5. – С. 86–90.

229. Влияние фазовых переходов в растворах комплексов ионогенных ПАВ с противоположно заряженными полиэлектролитами на молекулярную подвижность ионов ПАВ во внутрикомплексных мицеллах / Ю. А. Захарова [и др.] // Коллоидный журнал. – 2002. – Т. 64, № 2. – С. 170–175.

230. Навроцкий А.В. Закономерности и особенности синтеза катионных полиэлектролитов и их использование в качестве высокоэффективных флокулянтов: Дисс. …доктора хим. наук / Навроцкий А.В. – Волгоград, 2004. – 248 с.

231. Determination of intrinsic viscosity of polyelectrolyte solutions / Koji N [et al] // Polymer. – 2002. – V. 43. – P. 1259 – 1300.

232. Эскин, В.Е. Рассеяние света растворами полимеров / В.Е. Эскин. - М.: Наука, 1973.- 350 с.

233. Yang, Jen Tsi. An improvement in the graphic treatment of angular light scattering data / Jen Tsi Yang // Journal of Polymer Science. – 1957. - Vol. XXVI. – P. 305-310.

234. Тимофеева, С.С. Современные методы очистки сточных вод на предприятиях мясной промышленности / С.С. Тимофеева // Химия и технология воды. – 1993. – Т. 15. № 7–8. – С. 571–577.

235. Матов, Б.М. Флотация в пищевой промышленности / Б.М. Матов. – М. : Пищевая промышленность, 1976. – 167 с.

236. Феофанов, Ю.А. Проблемы и задачи в сфере обеспечения населения питьевой водой / Ю.А. Феофанов // Вода и экология. Проблемы и решения. – 1999. – № 1. – С. 4–11.

237. Абдуллазянова Г.Г. Оптимальные условия процессов коагуляции и флокуляции в жир– и белоксодержащей дисперсной системе / Г.Г. Абдуллазянова, В.П. Барабанов, Ю.Г. Галяметдинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 8. – С. 184-186.

238. Пат. РФ 2104963 Российская Федерация, МКИ 6С 02 F 1/52. Способ очистки сточных вод / А.Ш. Гершенкоп, Л.А. Манькута, Ю.В. Ильченко; заявитель и патентообладатель Горный институт Кольского научного центра РАН – № 95113929/25 ; заявл. 02.08.1995 ; опубл. 20.02.1998.

239. Пат. РФ 2228301 Российская Федерация, МКИ 7С 02 F1/52, С 02 F1/56 С 02 F1/52, С 02 F101:32, С 02 F101:34. Способ очистки масло- и жиросодержащих сточных вод / А.К. Стрелков, М.В. Шувалов, С.Ю. Теплых; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Самарская

государственная архитектурно-строительная академия" – № 2001100648/15 ; заявл. 09.01.2001; опубл. 10.05.2004.

240. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – М. – 2002. – 62 с.

241. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. – М. – 2003. – 73 с.

242. Технологические особенности обезвоживания осадков и очистки сточных вод с использованием катионных полиэлектролитов / А.В. Навроцкий [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2004. – № 8. – С. 49–56.

243. Интенсификация процесса осаждения суспензии гидроксида кальция катионными полиэлектролитами / Ю.В Шулевич [и др.] // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2002. – С. 131–138.

244. Флокуляция суспензии охры полимерными электролитами в водной и водно-солевой (NaCl) средах / Ж. Н. Малышева [и др.] // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2001. – Т. 44, № 2. – С 38–42.

245. Органикум: В 2-х т. Пер. с нем. 4-е изд. – М.: Мир, 2014. – Т.2 – 488 с.

246. Вассерман, А.М. Спиновые зонды в мицеллах / А.М. Вассерман // Успехи химии.- 1994.- Т. 63, № 5.- С. 391-401.

247. Dzikovski, B.G. EPR spin probe study of molecular ordering and dynamics in monolayers at oil/water interfaces / B.G. Dzikovski, Livshits V.A. // Phys. Chem. Chem. Phys.- 2003. Vol. 5, №23.- P. 5271-5278.

248. Nonlinear-Least-Scuares Analysis of Slow-Motion EPR Spectra in One and Two Dimensions Using a Modified Levenberg-Marquardt Algorithm / Budil D.E. [et al] // Journal of magnetic resonance. A.- 1996.- V. 120.- P. 155-189.

249. Бучаченко, А.Л. Стабильные радикалы / А.Л. Бучаченко, А.М. Вассерман - М.: Химия, 1973. - 408 с.

250. Измерение и расчет методом Монте-Карло спектра пучка нейтронов. Параметры пучка малоугловой установки ЮМО на 4 канале реактора ИБР-2 / А.И.Куклин [и др.] // Препринт Объединенного института ядерных исследований. - 2002. - Раздел 13, № 249. - 12 с.

251. Развитие программного комплекса Sonix для спектрометра ЮМО на реакторе ИБР-2 / А.С. Кириллов [и др.] // Препринт Объединенного института ядерных исследований. - 2003. - Раздел 13, № 66. - 19 с.

252. SAS. Программа для первичной обработки спектров малоуглового рассеяния. Версия 2.4. Описание и руководство пользователя / А.Г. Соловьев [и др.] // Препринт Объединенного института ядерных исследований. - 2003. - Раздел 10, № 86. - 24 с.

253. Навроцкий, А.В. Полимеризация 1,2-диметил-5-винилпиридинийметил-сульфата в присутствии водорастворимых пероксидов и исследование свойств полимера: дисс. ... канд. хим. наук 02.00.06. / А.В. Навроцкий, ВолгГТУ. – Волгоград, 1997. – 162 с.

254. ПНД Ф 14.1:2.122-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации жиров в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом. – М., 1997. – 12 с.

255. ПНД Ф 14.1:2.100-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом. – М., 1997. – 17 с.

256. ПНД Ф 14.1:2.114-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений содержаний взвешенных веществ и общего содержания примесей в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом. – М., 1997. – 12 с.