

*Д. С. Быков, Ю. В. Шулевич, Т. П. Богданова
Е. Г. Духанина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков*

**МАТРИЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИМЕТИЛ[МЕТАКРИЛОКСИЭТИЛ]АММОНИЙ
МЕТИЛСУЛЬФАТА НА МИЦЕЛЛАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ
В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ***

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: BikovDenis96@yandex.ru

Методами флуоресцентной спектрофотометрии, кондуктометрии и тензометрии изучено мицеллообразование додецилсульфата натрия в присутствии додецилового спирта и определены критические концентрации мицеллообразования, соответствующие образованию мицелл сферической и асферической форм.

Проведена полимеризация триметил[метакрилоксиэтил]аммоний метилсульфата на мицеллах додецилсульфата натрия, содержащих додециловый спирт. Методом вискозиметрии определены характеристические вязкости синтезированных полиэлектролитов. Синтезированные полиэлектролиты на мицеллах характеризуются более высокими значениями характеристической вязкости, чем полиэлектролиты, полученные в водном растворе в отсутствие ПАВ. Различие в значениях характеристической вязкости связано с влиянием додецилового спирта на размер и форму мицелл додецилсульфата натрия.

Ключевые слова: додецилсульфат натрия, катионный мономер, полиэлектролит, критическая концентрация мицеллообразования, флуоресцентная спектрофотометрия, кондуктометрия, тензометрия

Свободнорадикальная полимеризация является наиболее распространенным способом получения полимеров, в том числе и полиэлектролитов. Ее существенным недостатком является неконтролируемость молекулярно-массовых характеристик, к тому же продукты синтеза отличаются высокой полидисперсностью. Как и для других полимеров, эксплуатационные свойства полиэлектролитов (ПЭ) во многом зависят от их полидисперсности, улучшаясь по мере сужения распределения по молекулярным массам. Поэтому в современной

химии высокомолекулярных соединений все более *актуальным* становится разработка способов контролируемой полимеризации.

Радикальная полимеризация с переносом атома, радикальная полимеризация с обратимой реакцией передачи цепи и другие аналогичные способы [1; 2] дают возможность синтезировать полиэлектролиты с узким молекулярно-массовым распределением, но невысокой молекулярной массы ($\sim 10^4$ – 10^5). Несмотря на несомненные преимущества указанных подходов, на практике методы контролируемой радикаль-

© Быков Д. С., Шулевич Ю. В., Богданова Т. П., Духанина Е. Г., Навроцкий А. В., Новаков И. А., 2024.

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы развития ВолгГТУ «Приоритет 2030», в рамках научного проекта №17/642-24.

ной полимеризации остаются нереализованными, что обусловлено целым рядом недостатков и ограничений при проведении процесса.

Другим перспективным способом, позволяющим контролировать *одновременно* и молекулярную массу, и полидисперсность полимеров, является матричная полимеризация, поскольку в матричном синтезе молекулярная масса и полидисперсность дочернего полимера определяются используемой матрицей [3; 4]. При этом, как было показано в работе [5], замена традиционно используемой макромолекулярной матрицы на мицеллы ПАВ решает задачу выделения дочернего полимера. Полиэлектролиты, синтезированные в условиях, способствующих полимеризации на мицеллах ПАВ по матричному механизму, имеют достаточно высокую среднемассовую молекулярную массу и характеризуются более низким коэффициентом полидисперсности, по сравнению с полиэлектролитами, получаемыми свободнорадикальной полимеризацией в водных растворах [6]. Электростатическое взаимодействие мономера с мицеллами ПАВ является принципиальным условием для успешной реализации матричного механизма полимеризации. В работе [7] было показано, что наиболее благоприятными условиями, способствующими протеканию полимеризации на мицеллах по матричному механизму, являются: $0,5 < [\text{Мономер}]/[\text{ПАВ}] < 2$ и $0,070 < [\text{ПАВ}] < 0,150$ моль/л. С одной стороны, увеличение концентрации мономера с целью получения высокомолекулярных полиэлектролитов кажется простым и логичным решением. Однако здесь необходимо отметить, что увеличение концентрации мономера повлечет за собой и увеличение концентрации ПАВ. Из литературы известно [8], что формирование мицелл в растворе ПАВ происходит при достижении критической концентрации мицеллообразования. Эту концентрацию ПАВ принято называть первой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ₁). Увеличение концентрации ПАВ в растворе выше ККМ₁ сопровождается изменением формы и размеров мицелл. Формирующиеся в области ККМ₁ мицеллы представляют собой сферы, которые с увеличением концентрации ПАВ трансформируются в сфероиды (эллипсоиды) и далее в цилиндры. Изменению форм мицелл соответствуют другие, более высокие критические концентрации мицеллообразования – ККМ₂ и ККМ₃. Важно отметить, что увеличение размеров мицелл приводит к увеличе-

нию их полидисперсности, а как было отмечено выше, полидисперсность матрицы предопределяет полидисперсность получаемого полимера.

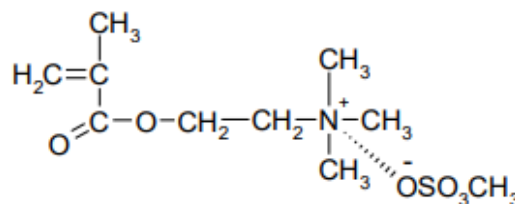
Исходя из этого, представляется перспективным изучить закономерности матричной полимеризации в «разбавленных» растворах додецилсульфата натрия, то есть в таких растворах, в которых мицеллы ПАВ не образуют цилиндрических мицелл, которым свойственна наибольшая полидисперсность.

Поэтому целью работы является изучение закономерностей матричной полимеризации триметил[метакрилоксиэтил]аммоний метилсульфата в «разбавленных» растворах додецилсульфата натрия.

Экспериментальная часть

В качестве ПАВ использовали додецилсульфат натрия (ДДСН, C₁₂H₂₅SO₄Na) фирмы «ВЕКТОН». Для определения ККМ ДДСН использовали как без дополнительной очистки, так и после очистки. Очистку ДДСН от додецилового спирта (ДДС) проводили экстракцией в диэтиловом эфире в аппарате Сокслета в течение 7 дней. После экстракции ПАВ сушили в эксикаторе над P₂O₅. Для последующей полимеризации ДДСН использовали без дополнительной очистки.

Катионный мономер триметил[метакрилоксиэтил]аммоний метилсульфат (М) получали алкилированием диметиламиноэтилметакрилата (Aldrich) диметилсульфатом (Aldrich) в ацетоне. Синтезированный мономер перекристаллизовывали из ацетона и высушивали под вакуумом 1,5–2,0 мм. рт. ст. и температуре 20 ± 0,5 °С до постоянной массы. Чистоту мономера, структурная формула которого приведена ниже, подтверждали элементным анализом: С 41,30, Н 6,20, N 5,20, S 11,92 масс. %, что полностью соответствует теории (С 40,29, Н 6,75, N 5,22, S 11,94 масс. %).



Полимеризацию в воде в отсутствие ПАВ проводили при температуре 60±0,5 °С ампульным методом в атмосфере аргона. В качестве инициатора использовали водный раствор 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорида (V-50). Для синтеза полиэлектролитов ис-

пользовали концентрацию инициатора $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для выделения полиэлектролитов небольшое количество продукта полимеризации растворяли в дистиллированной воде, диализовали и лиофильно сушили.

Полимеризацию на мицеллах ДДСН проводили аналогично, но в качестве растворителя использовали раствор ПАВ заданной концентрации. В синтезе использовали эквимольное соотношение мономера и ПАВ ($[M]/[ДДСН]$). Концентрация ПАВ была выше критической концентрации мицеллообразования ($ККМ_1$) и варьировалась от 0,015 моль/л до 0,07 моль/л. Непосредственным продуктом полимеризации являются комплексы полиэлектролит – ПАВ, нерастворимые в воде. Возможность выделения индивидуального полимера из комплекса основана на подавлении электростатических взаимодействий в комплексе полиэлектролит – ПАВ при увеличении ионной силы раствора. Для выделения полиэлектролита из нерастворимого продукта полимеризации, небольшое количество сухого осадка растворяли в 3,5 моль/л растворе NaCl. Под действием высокой ионной силы комплекс переходит в растворенное состояние, при этом раствор представляет собой смесь взвешенного мелкодисперсного ДДСН, стабилизированного раствором полимера. Для полного выделения ДДСН в раствор добавляли $BaCl_2$, который связывает ДДСН в нерастворимую соль – додецилсульфат бария. Выделившийся (высалившийся) ДДСН отфильтровывали, а раствор полиэлектролита в NaCl диализовали для удаления соли. Очищенный полиэлектролит лиофильно сушили. Высушенные полимеры хранили в эксикаторе над P_2O_5 . Отсутствие ПАВ в выделенных образцах контролировали элементным анализом, который проводили на приборе «Карло Эрба 1106» (Италия) в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. Ошибка определения содержания азота и серы (в масс. %) не превышает 0,1 % от измеряемой величины. По данным элементного анализа выделенные полиэлектролиты не содержали серы, что подтверждает полное удаление ПАВ из образцов в процессе их выделения и очистки.

Методы исследования

Кондуктометрия. Сопротивление растворов ДДСН в широком концентрационном интервале измеряли на прецизионном измерителе «LCR-819». Постоянство температуры поддерживали с помощью термостата. Далее рассчитывали эквивалентную электрическую про-

водимость растворов и строили зависимость $\lambda = f(C^{1/2})$. ККМ ДДСН определяли графическим методом по пересечению двух касательных, построенных к начальному и конечному участкам зависимости.

Флуоресцентная спектрофотометрия. ККМ определяли с помощью флуоресцентного зонда – пирена, на спектрофлуориметре «Agilent Cary Eclipse» (США). Готовили исходный раствор пирена в этаноле с концентрацией 1 ммоль/л и исходные растворы ДДСН с концентрацией ниже и выше $ККМ_1$. К 5 мл раствора ДДСН добавляли 10 мкл раствора пирена, что соответствовало концентрации пирена в образце $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Раствор перемешивали в течение минуты и спустя 15–20 минут измеряли на спектрофлуориметре интенсивность пиков при 373–374 нм и 393–394 нм, I_1 и I_3 , соответственно. Находили отношение интенсивности I_1/I_3 и строили зависимость $I_1/I_3 = f(C)$. $ККМ_1$ определяли по точке перегиба на полученной зависимости.

Числа агрегации определяли с помощью флуоресцентного зонда – пирена и тушителя флуоресценции пирена – цетилпиридиний бромида. К 5 мл раствора ДДСН добавляли 10 мкл раствора пирена, и различные количества тушителя $(2,3–7,4) \cdot 10^{-5}$ моль/л. Раствор перемешивали в течение минуты и спустя 15–20 минут измеряли на спектрофлуориметре интенсивность пиков при 394 нм, исходного раствора ПАВ без пирена, I_0 , и с добавками тушителя, I . Находили отношение интенсивности I_0/I и строили зависимость $I_0/I = f(C_{\text{тушителя}})$, затем определяли тангенс угла наклона полученной прямой.

Число агрегации $N_{\text{агр}}$ находили по формуле:

$$\ln \frac{I}{I_0} = \frac{N_{\text{агр}}}{[ПАВ] - ККМ} Q$$

где Q – концентрация тушителя.

Тензометрические исследования. ККМ водного раствора ДДСН определяли методом измерения поверхностного натяжения с использованием пластины (метод Вильгельми), на цифровом тензиометре «KRÜSS K20» (Германия). Во избежание погрешности измерения и преждевременного отрыва пластины, связанных с вибрациями, тензиометр устанавливали на систему активной виброизоляции «Halcyonics Nano30» производства Accurion (Германия). Перед каждым измерением пластину многократно промывали этиловым спиртом, дистиллированной водой и обжигали в пламени горелки до красного свечения.

Капиллярная вискозиметрия. Для определения характеристической вязкости растворов полимеров готовили 0,3 %-ный раствор ПЭ в 0,5 моль/л растворе NaNO_3 . Вязкость растворов измеряли в капиллярном вискозиметре «Уббеллоде» ($d = 0,54$ мм) при термостатировании (20°C). Разбавление раствора полиэлектролита осуществляли непосредственно в вискозиметре, добавляя по 2 мл растворителя. После каждого разбавления раствор тщательно перемешивали и термостатировали. Приведенную вязкость растворов рассчитывали по формуле:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0 \cdot C}$$

где $\eta_{\text{пр}}$ – приведенная вязкость раствора полиэлектролита; τ_0 – среднее время истечения чистого растворителя, с; τ – среднее время истечения раствора полимера определенной концентрации, с; C – концентрация раствора полиэлектролита, %.

Характеристическую вязкость раствора полиэлектролита ($[\eta]$) находили экстраполяцией концентрационной зависимости приведенной вязкости на нулевую концентрацию. Константу Хаггинса (K_h) рассчитывали, как отношение тангенса угла наклона концентрационной зависимости приведенной вязкости к квадрату характеристической вязкости.

Результаты и их обсуждение

Первичные алкилсульфаты (анионные ПАВ), в том числе и ДДСН, получают сульфатированием высших первичных спиртов серным ангидридом, серной кислотой или хлорсульфоновой кислотой [9]. Даже после очистки в про-

дуктах реакции остается непрореагировавший исходный спирт. Поскольку алкилсульфаты находят свое применение в виде водных растворов, то важно отметить, что они подвергаются в растворах гидролизу, с образованием исходного спирта. Следовательно, полная очистка алкилсульфатов от исходного спирта практически невозможна. Спирты, как и любые другие добавки, оказывают заметное влияние на формирование мицелл. Поэтому на первом этапе исследования представляется необходимым изучить влияние примеси додецилового спирта на мицеллообразование ДДСН.

Критическая концентрация мицеллообразования ДДСН в воде

Существует множество методов измерения поверхностных свойств различных веществ [8]. Одним из наиболее простых и быстрых методов для анализа растворов ПАВ является измерение поверхностного натяжения [10].

Как видно из данных, представленных на рис. 1, изотерма поверхностного натяжения растворов ДДСН (зависимость 1) характеризуется наличием минимума при концентрации ПАВ 0,004 моль/л. Зависимости такого вида характерны для ПАВ, которые содержат примеси, обладающие более высокой поверхностной активностью (ДДС в случае ДДСН). ККМ₁ исследуемого ДДСН составляет 0,004 моль/л, тогда как по справочным данным эта величина составляет 0,008 моль/л [9]. Отметим, что даже очистка ДДСН от ДДС не приводит к полному удалению спирта, и незначительный минимум на изотерме остается.

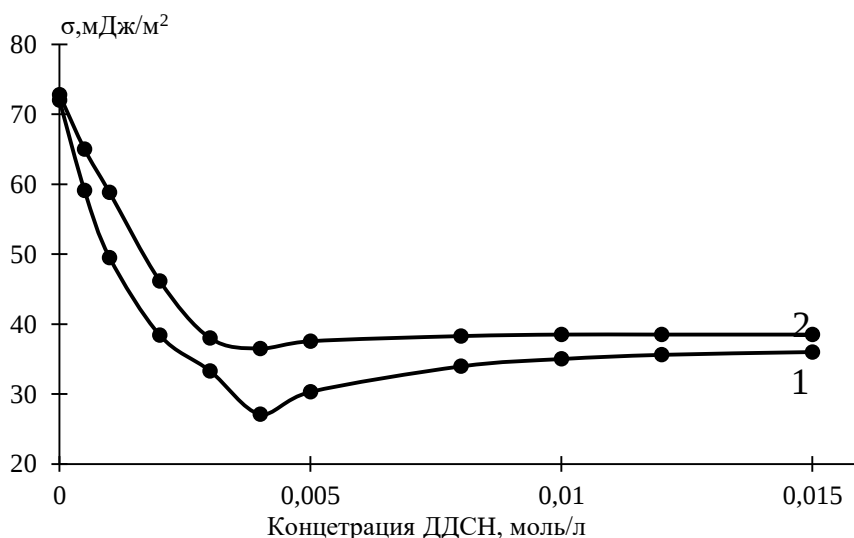


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения растворов ДДСН:
1 – ДДСН без очистки, 2 – ДДСН после экстракции в диэтиловом эфире

Для подтверждения полученных данных ККМ была определена кондуктометрическим (рис. 2) и флуоресцентным (рис. 3) методами,

которые дали практически одинаковые значения, 4,6 и 4 мМ, соответственно.

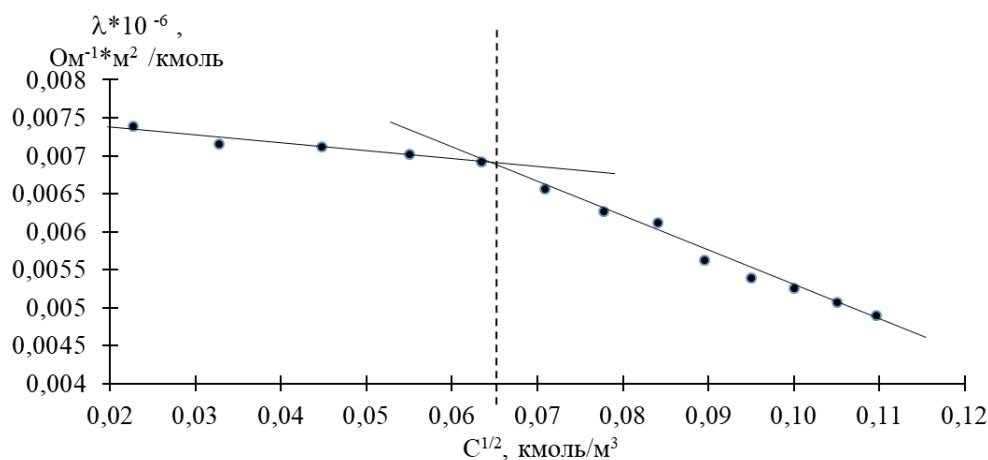


Рис. 2. Концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности раствора ДДСН

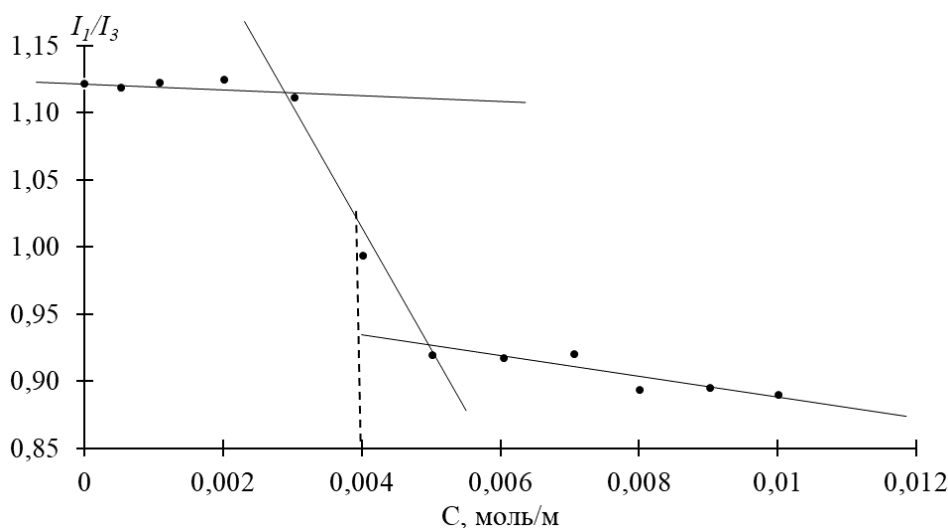


Рис. 3. Концентрационная зависимость отношения интенсивности сигнала пирена в растворе ДДСН

Для определения последующих ККМ был использован метод кондуктометрии. На рис. 4 представлена концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности раствора ДДСН. Определенная по этим данным ККМ₂ составляет 0,055 моль/л, аналогичным образом была определена ККМ₃, которая составила 0,110 моль/л.

Отметим, что также, как и в случае ККМ₁, эти величины меньше справочных значений (табл. 1).

Полагаем, что основной причиной отличия экспериментально определенных значений ККМ от литературных является влияние ДДС, содержащегося в исследуемом ДДСН. Известно [12], что добавление в водные растворы ПАВ нерастворимых в воде органических соединений может существенно оказывать влияние на

процесс образования мицелл. Влияние органических веществ на ККМ₁ зависит, в первую очередь, от их химического строения. Нерастворимые в воде спирты с длинными цепями (число атомов углерода 7 и более) сольбилизируются мицеллами, образуя благодаря дифильной природе смешанные мицеллы, и понижая вследствие этого ККМ₁. Такое действие длинноцепочечных спиртов на мицеллы ПАВ объясняется тем, что молекулы спирта, располагаясь между молекулами ПАВ в полярной части, уменьшают плотность заряда на поверхности мицеллы и электростатическое отталкивание полярных групп, а также вызывают уплотнение структуры мицелл из-за вытеснения воды из приповерхностного слоя.

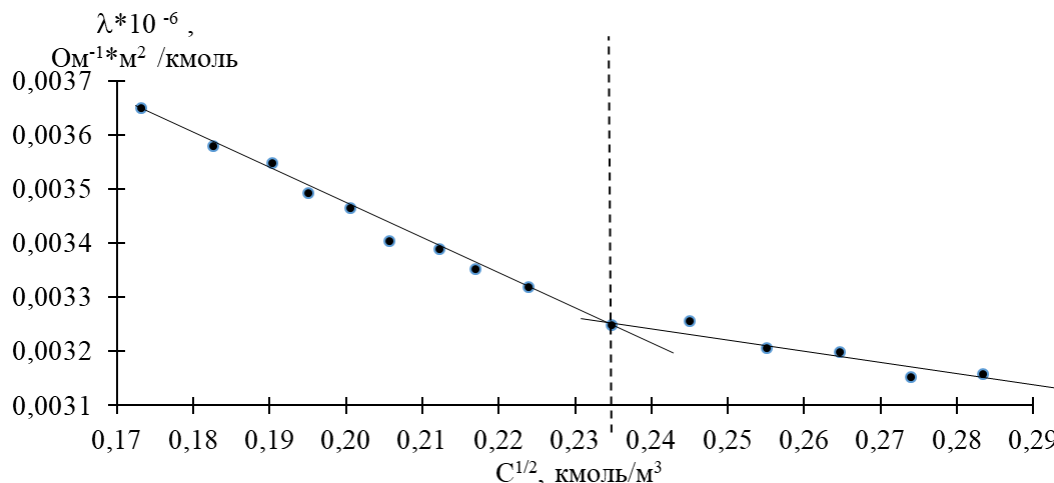


Рис. 4. Концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности раствора ДДСН, ККМ₂

Таблица 1

Критические концентрации мицеллообразования ДДСН

ПАВ	ККМ ₁	ККМ ₂	ККМ ₃
	моль/л		
ДДСН [11]	0,0083	0,070	0,150
ДДСН (ВЕКТОН)	0,0044	0,055	0,110

Как показывают наши экспериментальные данные, число агрегации ДДСН-ДДС в мицеллах при его концентрациях 0,01 моль/л составляет 115, в то время как для чистого ДДСН по литературным данным число агрегации равно 60.

Исходя из вышесказанного, можно предположить, что ДДС не будет препятствовать взаимодействию с мономером, так как не обладает зарядом. Более того, ДДС будет способствовать увеличению количества мономера, связанного с мицеллами, так как он увеличивает число агрегации мицелл практически в два раза.

Матричная полимеризация при концентрации ДДСН в области ККМ₂

В предыдущих работах [7; 13] было установлено, что взаимодействие М с мицеллами ДДСН в воде приводит к уменьшению ККМ₁, с 0,0083 М до 0,002 М. Очевидно, что мономер также уменьшает последующие ККМ.

Важной характеристикой ПАВ является плотность упаковки ионов ПАВ в мицеллах. Для сферических мицелл характерна наименьшая плотность упаковки (более рыхлая). Сорбция мономера на таких мицеллах в наименьшей степени подвержена стерическим затруднениям, а количество сорбированного мономера должно быть наибольшим от максимально возможного. Изменение формы мицелл от сфери-

ческой к несферической приводит к увеличению плотности упаковки, что может отразиться на связывании мономера мицеллами ПАВ (уменьшить количество связанного мономера).

В доказательство этого предположения можно привести данные о скорости полимеризации триметил[метакрилоксиэтил]аммоний метилсульфата на мицеллах ДДСН [14]. Полимеризация в растворе ДДСН с концентрацией 0,015 моль/л протекает с заметно более высокой скоростью, чем полимеризация в растворе ДДСН с концентрацией 0,15 моль/л. Для полимеризации в растворе ДДСН с концентрацией 0,015 моль/л максимум скорости наблюдается при эквимольном соотношении М/ПАВ. Для полимеризации в растворе ДДСН с концентрацией 0,15 моль/л максимум скорости наблюдается при соотношении М/ПАВ, равном 0,5.

В работе [16] была проведена полимеризация на цилиндрических мицеллах (наибольшая плотность упаковки), в результате которой образуются ПЭ с молекулярной массой порядка 10⁶ и более. Несоответствие молекулярной массы ПЭ и размеров мицелл, объяснялось тем, что в процессе полимеризации мономера происходит переход (передача) растущей цепи на неактивную мицеллу (на которой не идет полимеризация).

Вызывает интерес: как уменьшение плотности упаковки мицеллы (переход от ККМ₃ к ККМ₂) скажется на ММ ПЭ, так как степень связывания с мицеллой должна возрасти.

В настоящей работе полимеризацию М осуществляли в растворах ДДСН при концен-

трациях $0,015 \text{ моль/л} \leq [\text{ДДСН}] \leq 0,07 \text{ моль/л}$ и эквимольном соотношении компонентов.

В табл. 2 представлены значения характеристической вязкости и констант Хаггинса для образцов полимеров, полученных полимеризацией как на мицеллах ДДСН, так и в отсутствие ПАВ.

Таблица 2

Влияние условий проведения полимеризации на характеристическую вязкость и константы Хаггинса

[М]/[ДДСН]	[ДДСН], моль/л	[М], моль/л	[η], дл/г	Кх
–	0	0,030	0,39	0,29
		0,050	0,49	0,36
		0,070	0,77	0,27
1	0,015	0,015	1,59	0,49
	0,030	0,030	2,26	0,33
	0,050	0,050	2,13	0,27
	0,070	0,070	2,22	0,27
1 [15]*	0,100	0,100	1,37	–
	0,200	0,200	1,53	–
	0,300	0,300	1,66	–

*Данные приведены для сравнения.

Анализируя данные, представленные в табл. 2, можно отметить, что образцы полимеров, полученные полимеризацией на мицеллах ДДСН, имеют заметно более высокие значения характеристической вязкости, по сравнению с полимерами, полученными без ПАВ. Поскольку характеристическая вязкость связана с молекулярной массой прямо пропорционально, то это свидетельствует о значительно более высокой молекулярной массе ПЭ, полученных на мицеллах ПАВ.

Константа Хаггинса, являющаяся мерой термодинамического качества растворителя, для всех образцов изменяется от 0,27 до 0,49, что свидетельствует о том, что 0,5 моль/л раствор нитрата натрия является термодинамически хорошим растворителем.

Характеристическая вязкость ПЭ в отсутствие ПАВ линейно возрастает при увеличении концентрации мономера, что закономерно. Рост характеристической вязкости ПЭ, полученных на мицеллах ПАВ, нелинейный. При концентрации ДДСН 0,015 моль/л характеристическая вязкость равна 1,59, увеличение концентрации ДДСН до 0,03 моль/л приводит к резкому увеличению характеристической вязкости до 2,26. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ не оказывает заметного влияния на значения ха-

рактеристической вязкости (зависимость выходит на плато).

Как было отмечено выше, добавление мономера уменьшает критические концентрации мицеллообразования. По-видимому, в присутствии мономера ККМ₂ уменьшается с 0,055 до 0,03 моль/л, и полимеризация при концентрации ДДСН 0,03 моль/л и выше протекает на несферических мицеллах. На первый взгляд, полученные результаты кажутся неоднозначными. При концентрации ДДСН 0,015 моль/л (в области существования сферических мицелл) следовало бы ожидать получения ПЭ с наиболее высокой характеристической вязкостью. Мы полагаем, что полученные результаты связаны с чрезвычайно низкой концентрацией мономера.

Следовательно, можно сделать вывод, что на ММ ПЭ влияет не только концентрация мономера, но и форма мицелл. По-видимому, при концентрациях ДДСН 0,03–0,07 моль/л, ввиду наиболее благоприятного сочетания формы мицелл и концентрации мономера, достигаются оптимальные условия для получения ПЭ с высокой ММ. Для сравнения в табл. 2 приведены данные по полимеризации в более концентрированных растворах ПАВ (0,1–0,3 моль/л) видно, что ММ ПЭ, полученных в этих условиях

ниже, несмотря на более высокую концентрацию мономера.

Таким образом, исследовано влияние ДДС на мицеллообразование ДДСН и определены мицеллярные переходы, которые составили: $KKM_1 = 0,0044$ моль/л, $KKM_2 = 0,055$ моль/л, $KKM_3 = 0,110$ моль/л.

Полимеризация триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата на мицеллах додецилсульфата натрия в области KKM_2 позволяет синтезировать полиэлектролиты с более высокими значениями характеристической вязкости, чем полиэлектролиты, полученные в отсутствие ПАВ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations / Nikos Hadjichristidis [et. al.] // Progress in Polymer Science. – 2006. – Vol. 31, Is. 12. – P. 1068–1132.
2. Якиманский, А. В. Механизмы «живущей» полимеризации виниловых мономеров / А. В. Якиманский // Высокомолекулярные соединения. Сер. С. – 2005. – Т. 47, № 7. – С. 1241–1301.
3. 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.
4. Polowinski, S. Template polymerisation and co-polymerisation / S. Polowinski // Progress in Polymer Science. – 2002. – Vol. 27, № 3. – P. 537–577.
5. Новаков, И. А. Свойства полиэлектролитов, полученных полимеризацией ионогенных мономеров в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия / И. А. Новаков, Ю. В. Шулевич, Ю. А. Захарова [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. – № 3. – С. 597–604.
6. Шулевич, Ю. В. Polymerization of trimethylmethacryloyloxyethylammonium methyl sulfate in surfactant micellar solution of sodium alkyl sulfates and properties of the resultant polyelectrolytes / Ю. В. Шулевич, Е. Г. Духанина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Colloid and Polymer Science. – 2018. – Vol. 296, Issue 5. – С. P. 871–881.
7. Взаимодействие катионного мономера с додецилсульфатом натрия в концентрированных водных растворах: ЭПР-спектроскопия и ротационная вискозиметрия / Ю. В. Шулевич, М. В. Мотыкин, Ю. А. Захарова, Е. Г. Духанина, А. М. Вассерман, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Коллоидный журнал. – 2015. – Т. 77, № 1. – С. 108–114.
8. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
9. Поверхностно-активные вещества: Справочник / А. А. Абрамзон, В. В. Бочаров, Г. М. Гаевой, и др.; под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого. – Л.: Химия, 1979. – 376 с., ил.
10. Русанов, А. И. Межфазная тензиометрия / А. И. Русанов, В. А. Прохоров. – СПб., 1994. – 380 с.
11. Сердюк, А. И. Влияние строения ионных ПАВ на перестройку мицелл из сферической формы в несферическую в их водных растворах / А. И. Сердюк, А. В. Наумов,

Н. И. Червонцева // Коллоид. журн. – 1985. – Т. 47, № 2. – С. 330–336.

12. Сердюк, А. И. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ / А. И. Сердюк, Р. В. Кучер. – Киев: Наук. думка, 1987. – 204 с.

13. Взаимодействие катионного мономера с додецилсульфатом натрия в разбавленных водных растворах: исследование методом ЭПР / М. В. Мотыкин, Ю. В. Шулевич, Ю. А. Захарова, А. М. Вассерман, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71, № 5. – С. 657–661.

14. Матричная полимеризация триметилметакрилоилокси-этил-аммоний метилсульфата в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия / Ю. В. Шулевич, Ю. А. Захарова, П. М. Толстой, М. А. Вовк, Е. Г. Духанина, Д. С. Быков, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Высокомолекулярные соединения. Серия Б – Химия полимеров. – 2019. – Т. 61, № 6. – С. 428–438.

15. Духанина, Е. Г. Полимеризация триметил[метакрилоксиэтил]аммоний метилсульфата в мицеллярных растворах алкилсульфатов натрия и свойства полученных полиэлектролитов: Дисс. канд. хим. наук ... 02.00.06.: / Е. Г. Духанина, ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – 139 с.

16. Шулевич, Ю. В. Матричная полимеризация ионных мономеров на мицеллах противоположно заряженных ПАВ: синтез, структура и свойства продуктов: Дисс. докт. хим. наук ... 02.00.06.: / Ю. В. Шулевич, ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – 229 с.

REFERENCES

1. Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations / Nikos Hadjichristidis [et. al.] // Progress in Polymer Science. – 2006. – Vol. 31, Is. 12. – P. 1068–1132.
2. Yakimansky, A. V. Mechanisms of living polymerization of vinyl monomers/ A.V. Yakimansky // Polymer Science, Ser. C. – 2005. – Т. 47, № 7. – P. 1 – 49.
3. Papisov, I. M. Matrix polymerization and other matrix and pseudomatrix processes as a method to obtain composite materials / I.M. Papisov // Polymer Science, Ser. B. - 1997. - Т. 39, № 3-4. - P. 122 - 133.
4. Polowinski, S. Template polymerisation and co-polymerisation / S. Polowinski // Progress in Polymer Science. – 2002. – Vol. 27, № 3. – P. 537–577.
5. Novakov, I. A. Properties of polyelectrolytes prepared by polymerization of ionogenic monomers in micellar solutions of sodium dodecyl sulfate / I.A. Novakov, Yu.V. Shulevich, Yu.A. Zakharova [et al.] // Russian Chemical Bulletin. - 2015. - № 3. - P. 597-604.
6. Shulevich, Yu.V. Polymerization of trimethylmethacryloyloxyethylammonium methyl sulfate in surfactant micellar solution of sodium alkyl sulfates and properties of the resultant polyelectrolytes / Yu.V. Shulevich, E.G. Duxanina, A.V. Navroczkij, I.A. Novakov // Colloid and Polymer Science. - 2018. - Vol. 296, Issue 5. - S. P. 871-881.
7. Interaction between cationic monomer and sodium dodecyl sulfate in concentrated aqueous solutions: ESR spectroscopy and rotational viscometry / Yu.V. Shulevich, M.V. Motyakin, Yu.A. Zakharova [et al.] // Colloid journal. - 2015. - Т. 77, № 1. - P. 108-114.
8. Xolmberg, K. Poverxnostno-aktivny'e veshhestva i polimery v vodny'x rastvorax / K. Xolmberg [i dr.]; per. s angl. - M.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2007. – 528 s.
9. Surfactants: Handbook/ Abramzon A.A., Bocharov V.V., Gaevoy G.M., et al.; edited by A.A. Abramzon and G.M. Gaevoy. – L.: Chemistry, 1979. – 376 p., ill.

10. *Rusanov, A. I., Prohorov V.A. Mezhfaznaya tenziometriya. SPb., 1994. 380 s.*
11. *Serdyuk, A. I., Naumov A.V., Chervontceva N.I. Influence of the structure of ionic surfactants on the restructuring of micelles from spherical to non-spherical in their aqueous solutions. Kolloidny`j zhurnal. -1985, 47 (2), S. 330–336.*
12. *Serdyuk, A. I., Kucher R. V. Micellar transitions in solutions of surfactants. Kiev: Nauk. dumka, 1987. 204 s.*
13. *Interaction of cationic monomer with sodium dodecyl sulfate in dilute aqueous solutions: ESR study / M.V. Motyakin, Yu.V. Shulevich, Yu.A. Zakharova [et al] // Colloid journal. - 2009. - T. 71, № 5. - P. 672-676.*
14. *Matrix polymerization of trimethylmethacryloxyethyleneethylammonium methyl sulfate in sodium dodecyl sulfate micellar solutions / Yu.V. Shulevich, Ju.A. Zakharova, P.M. Tolstoi [et al] // Polymer Science – Series B. - 2019. - Vol. 61, Issue 6. – P. 715-724.*
15. *Dukhanina, E. G. Polymerization of trimethyl[methacryloxyethyl]ammonium methyl sulfate in micellar solutions of sodium alkyl sulfates and properties of the obtained polyelectrolytes: Dissertation of the Candidate of Chemical Sciences 02.00.06: / E. G. Dukhanina, VolgSTU. – Volgograd, 2015. – 139 s.*
16. *Shulevich, Yu. V. Matrichnaya polimerizaciya ionnyh monomerov na micellah protivopozhno zaryazhennyh PAV: sintez, struktura i svojstva produktov: Dissertation of the Doctor of Chemical Sciences 02.00.06.: / Yu.V. Shulevich, VolgSTU. – Volgograd, 2016. – 229 s.*

*D. S. Bykov, Yu. V. Shulevich, T. P. Bogdanova
E. G. Dukhanina, A. V. Navrotskii, I. A. Novakov*

MATRIX POLYMERIZATION OF TRIMETHYL[METHACRYLOXYETHYL]AMMONIUM METHYL SULFATE ON SODIUM DODECYL SULFATE MICELLES IN DILUTE SOLUTIONS

Volgograd State Technical University

Abstract. The effect of dodecyl alcohol on the micelle formation of sodium dodecyl sulfate has been studied by fluorescence spectrophotometry, conductometry and tensometry, and critical concentrations of micelle formation corresponding to the formation of spherical and aspherical micelles have been determined.

Polymerization of trimethyl[methacryloxyethyl]ammonium methyl sulfate on sodium dodecyl sulfate micelles containing dodecyl alcohol was carried out. The viscosimetry method determined the characteristic viscosities of synthesized polyelectrolytes. Synthesized polyelectrolytes on micelles are characterized by higher values of characteristic viscosity than polyelectrolytes obtained in aqueous solution in the absence of surfactants. The difference in the values of the characteristic viscosity is due to the effect of dodecyl alcohol on the size and shape of sodium dodecyl sulfate micelles.

Keywords: sodium dodecylsulfate, cationic monomer, polyelectrolyte, critical micelle concentration, fluorescence spectrophotometry, conductometry, tenziometriya