

Д. С. Быков, Ю. В. Шулевич, И. А. Новаков

**ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ МИЦЕЛЛ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ
НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
ТРИМЕТИЛ[МЕТАКРИЛОИЛОКСИЭТИЛ]АММОНИЙ МЕТИЛСУЛЬФАТА**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Денис Сергеевич Быков, BikovDenis96@yandex.ru

Аннотация. Проведена полимеризация триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата на мицеллах додецилсульфата натрия, содержащих додециловый спирт, в широком интервале концентраций ПАВ. Методом вискозиметрии определены характеристические вязкости синтезированных полиэлектролитов. Молекулярные массы определены с помощью уравнения Марка – Куна – Хаувинка. Синтезированные полиэлектролиты на мицеллах характеризуются более высокими значениями молекулярной массы, чем полиэлектролиты, полученные в водном растворе в отсутствие ПАВ. Различие в значениях молекулярной массы полиэлектролитов, полученных на мицеллах ПАВ, связано с влиянием формы и размера мицелл додецилсульфата натрия.

Ключевые слова: додецилсульфат натрия, катионный мономер, полиэлектролит, вискозиметрия, критическая концентрация мицеллообразования

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

Для цитирования: Быков Д. С., Шулевич Ю. В., Новаков И. А. Влияние формы мицелл додецилсульфата натрия на полимеризацию триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 144–152. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-144-152.

Информация об авторах:

Денис Сергеевич Быков – инженер-исследователь центра коллективного пользования (ЦКП) «Физико-химические методы исследования», ВолгГТУ

e-mail: BikovDenis96@yandex.ru

Юлия Владимировна Шулевич – д-р хим. наук, доцент, профессор кафедры ФАХП ВолгГТУ

e-mail: shulevich@vstu.ru

Иван Александрович Новаков – академик РАН, профессор, д-р хим. наук, заведующий кафедрой ФАХП ВолгГТУ

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Вклад авторов:

Д. С. Быков – выполнение эксперимента, анализ экспериментов, написание текста статьи.

Ю. В. Шулевич – определение цели работы, участие в обсуждении.

И. А. Новаков – участие в обсуждении результатов.

Введение

Свободнорадикальная полимеризация является наиболее распространенным способом получения полимеров, в том числе и полиэлектролитов. Ее существенным недостатком явля-

ется неконтролируемость молекулярно-массовых характеристик, к тому же продукты синтеза отличаются высокой полидисперсностью. Как и для других полимеров, эксплуатационные свойства полиэлектролитов (ПЭ) во мно-

гом зависят от их полидисперсности, улучшаясь по мере сужения распределения по молекулярным массам. Поэтому в современной химии высокомолекулярных соединений все более актуальным становится разработка способов регулирования молекулярно-массовых характеристик получаемых полимеров.

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 [1; 2]. При этом, как было показано в работе [3], замена традиционно используемой макромолекулярной матрицы на мицеллы ПАВ решает проблему выделения дочернего полимера.

В ряде ранее выполненных работ было показано [4; 5], что мономер электростатически связывается с поверхностью как сферических, так и цилиндрических мицелл, вызывая рост плотности упаковки ионов ПАВ. Более того, формирование конденсированного слоя мономера продолжается, по крайней мере, вплоть до пятикратного мольного избытка мономера. Однако наиболее оптимальными условиями для проведения полимеризации по матричному механизму являются мольные соотношения $0,5 < [\text{Мономер}]/[\text{ПАВ}] < 2$ и концентрации ПАВ $70 \text{ мМ} < [\text{ПАВ}] < 250 \text{ мМ}$. Было также изучено влияние гидрофобности компонентов на закономерности полимеризации, в результате выявлено, что минимальная длина алкильного фрагмента ПАВ (число атомов углерода в алкильной цепи) составляет 12. ПАВ с меньшей длиной алкильного фрагмента, вследствие своей нестабильности, не позволяют реализовать матричный механизм полимеризации [6; 7]. В зависимости от гидрофильно-липофильного баланса компонентов реакционной среды, непосредственным продуктом полимеризации являются комплексы ПЭ–ПАВ, которые могут быть как растворимыми, так и нерастворимыми в воде [8]. ПЭ, синтезированные в условиях способствующих полимеризации на мицеллах ПАВ по матричному механизму, имеют среднемассовую ММ 10^6 и характеризуются более низким коэффициентом полидисперсности, по сравнению с ПЭ, получаемыми свободнорадикальной полимеризацией в водных растворах [9]. Несмотря на то, что среднемассовая ММ ПЭ остается достаточно высокой, она все же меньше, чем среднемассовая ММ ПЭ, получен-

ных свободнорадикальной полимеризацией. Уменьшение молекулярной массы является нежелательным с точки зрения потенциального применения ПЭ, например, в качестве флокулянтов. Для решения этой проблемы было сделано предположение, что молекулярная масса ПЭ может определяться не только концентрацией ПАВ, но и формой мицеллы.

Остановимся несколько подробнее на закономерностях формирования мицелл ПАВ. Из литературы [10] известно, что при достижении некоторой концентрации ПАВ в растворе формируются мицеллы. Эту концентрацию ПАВ принято называть первой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ₁). Мицеллы, формирующиеся в области ККМ₁, имеют сферическую форму. При увеличении концентрации и/или под действием других сопутствующих факторов (температура, наличие электролитов и других) мицеллы начинают расти, меняя свою форму из сферической в сфероидную (ККМ₂), и далее переходят в цилиндрическую форму (ККМ₃) [11; 12]. Цилиндрические мицеллы могут расти в длину, и при достижении некоторой концентрации образуют сетку зацепления, подобно полимерным растворам [13]. Однако этот переход происходит в достаточно широком интервале концентраций, и форма мицелл меняется постепенно.

Рост мицелл сопровождается увеличением числа агрегации ионов ПАВ в мицеллах. Так, если для сферических мицелл додецилсульфата натрия число агрегации составляет 62 [14], то для цилиндрических они могут иметь значения порядка 10^3 . Очевидно, что на сферических мицеллах получение высокомолекулярных полиэлектролитов из-за малых чисел агрегации может быть затруднено.

Поэтому для получения полиэлектролитов с высокой молекулярной массой представляется перспективным изучить закономерности матричной полимеризации в растворах додецилсульфата натрия, в которых мицеллы ПАВ имеют асферическую форму (эллипсоидную и цилиндрическую). Однако оказалось совершенно неожиданным, что при уменьшении концентрации ПАВ до концентраций, отвечающих существованию эллипсоидальных мицелл, используемый инициатор высаливает ПАВ из раствора. Из литературы известно [10], что мицеллы ПАВ являются динамическими образованиями, они постоянно образуются и распадаются, а время жизни мицеллы характеризует время релаксации, которое зависит от

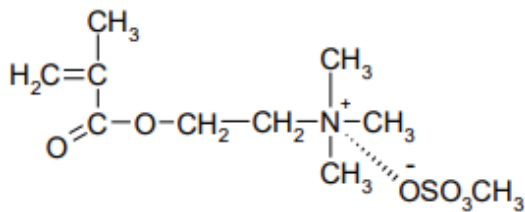
целого ряда факторов. Мы полагаем, что основной причиной наблюдаемого явления является то, что уменьшение концентрации ПАВ критически уменьшает время релаксации мицелл, а ионы ПАВ, взаимодействуя электростатически с ионами инициатора, образуют нерастворимое в воде соединение. В настоящей работе был предложен подход, который может решить эту проблему. Для исследований был выбран ПАВ – додецилсульфат натрия (ДДСН), содержащий со-ПАВ – додециловый спирт, так как из литературы известно [15; 16], что додециловый спирт, встраиваясь в мицеллы ДДСН, существенно повышает их стабильность.

Таким образом, целью работы является изучение закономерностей матричной полимеризации триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата в растворах додецилсульфата натрия, содержащих со-ПАВ, при концентрациях, соответствующих формированию мицелл ПАВ асферической формы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ПАВ использовали додецилсульфат натрия ($C_{12}H_{25}SO_4Na$, «ВЕКТОН»), содержащий со-ПАВ – додециловый спирт.

Катионный мономер триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфат 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 $20 \pm 0,5$ °C 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. %. Полученные значения близки к расчетным значениям (С 40,29, Н 6,75, N 5,22, S 11,94 масс. %).



Полимеризацию в воде в отсутствие ПАВ проводили при температуре $60 \pm 0,5$ °C ампульным методом в атмосфере аргона. В качестве инициатора использовали водный раствор 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорида (V-50). Для синтеза полиэлектролитов использовали концентрацию инициатора $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для выделения полиэлектролитов не-

большое 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 варьировалось от 15 ммоль/л до 200 ммоль/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 разрушается, при этом раствор представляет собой суспензию – 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 .

Методы исследования

Для изучения гидродинамических свойств выделенных ПЭ использовали метод капиллярной вискозиметрии и уравнение Хаггинса:

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + K_X[\eta]^2 C$$

Для определения характеристической вязкости растворов полимеров готовили 0,3 %-ный раствор ПЭ в 1 моль/л растворе $NaNO_3$. Вязкость растворов измеряли в капиллярном вискозиметре Уббелодде ($d = 0,54$ мм) при термостатировании (20 °C). Разбавление раствора полиэлектролита осуществляли непосредственно в вискозиметре, добавляя по 1 мл растворителя. После каждого разбавления раствор тщательно перемешивали и термостатировали. Приведенную вязкость растворов рассчитывали по формуле:

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

где $\eta_{пр}$ – приведенная вязкость раствора полиэлектролита, дЛ/г; 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 (рис. 1). Константу Хаггинса (K_H) рассчитывали, как отношение тангенса угла наклона concentra-

ционной зависимости приведенной вязкости к квадрату характеристической вязкости.

Для проверки определяемой характеристической вязкости строили зависимость по уравнению Крамера:

$$\frac{\ln \eta_{отн}}{C} = [\eta] - k[\eta]^2 C$$

Эксперимент по определению характеристической вязкости повторяли 2–3 раза и определяли характеристическую вязкость как среднее из всех измерений.

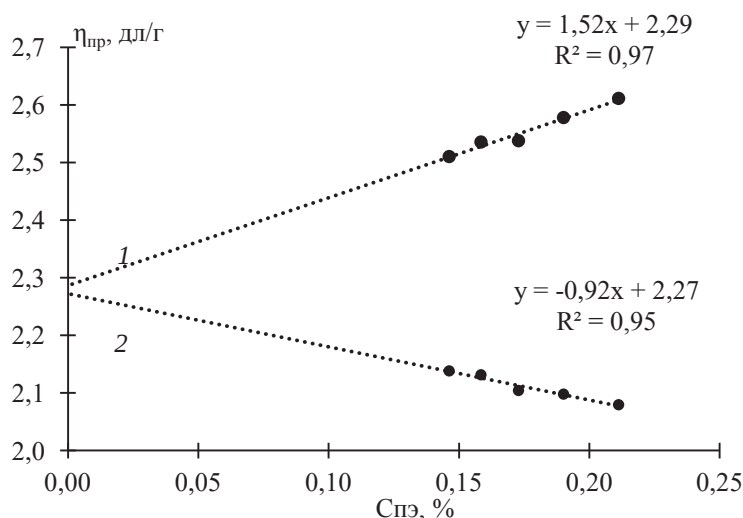


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости раствора полиэлектролита, полученного матричной полимеризацией в условиях эквимольного соотношения мономер-ПАВ: 1 – $\eta_{пр}$, рассчитанная по уравнению Хаггинса; 2 – $\eta_{пр}$, рассчитанная по уравнению Крамера $[M]_0 = 85$ ммоль/л, $[NaNO_3] = 1$ моль/л, $t = 20$ °C

Средневязкостную молекулярную массу (M_{η}) определяли по уравнению Марка – Куна-Хаувинка [17]:

$$[\eta] = 5.24 \cdot 10^{-3} \cdot M_{\eta}^{0.71}$$

Результаты и их обсуждение

Критический параметр упаковки является важным фактором, определяющим числа агрегации ионов ПАВ в мицеллах и оказывающим влияние на форму мицелл [10]. Для сферических мицелл критический параметр упаковки составляет $1/3$, для цилиндрических – $1/2$, а промежу-

точные значения этого параметра соответствуют изменению размеров и формы мицелл в интервале концентраций от ККМ₁ до ККМ₃:

$$\frac{1}{3} \leq v/(l_{max} \cdot a) \leq \frac{1}{2}$$

где v – объем углеводородной цепи, l_{max} – длина углеводородной цепи, a – площадь поперечного сечения одной молекулы ПАВ.

Влияние критического параметра упаковки легко проиллюстрировать следующей схемой (рис. 2), на которой представлены сферические и сфероидные мицеллы:

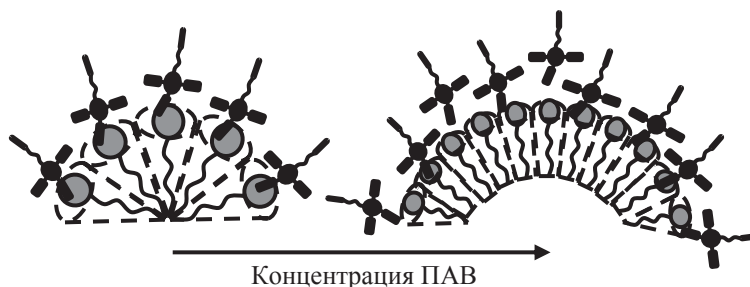


Рис. 2. Схема взаимодействия мономера с мицеллами ПАВ сферической и асферической форм

Анализируя представленную схему, становится понятным, что критический параметр упаковки $1/3$ соответствует конусу и формированию сферических мицелл. Площадь поперечного сечения, приходящаяся на один ион ПАВ, максимальна.

Увеличение критического параметра упаковки сопровождается уменьшением площади поперечного сечения.

Переходя к рассуждению о взаимодействии мономера с мицеллами (адсорбции мономера на мицеллах) и принимая во внимание представленную выше схему, логично предположить, что количество адсорбированного мономера может зависеть от формы мицеллы. На сферических мицеллах, когда площадь поперечного сечения максимальна, создаются наиболее благоприятные условия для взаимодействия мономера с мицеллами. В этих условиях количество адсорбированного мономера может быть максимальным от теоретически возможного, так как пространственные ограничения выражены в наименьшей степени или отсутствуют вовсе. Количество адсорбированного мономера на мицеллах асферической формы может оказаться меньше, так как большой объем иона мономера может помешать процессу взаимодействия мономер–ПАВ. Исходя из вышеизло-

женного, можно ожидать, что полимеризация на сферических мицеллах должна приводить к получению полиэлектролитов с наиболее высокой молекулярной массой. Однако небольшие числа агрегации ионов ПАВ в сферических мицеллах и, как следствие, невысокая концентрация мономера (в условиях эквимольного соотношения мономер–ПАВ) могут оказаться препятствующими факторами для получения высокомолекулярных полиэлектролитов. Поэтому наиболее целесообразно проводить матричную полимеризацию на мицеллах ПАВ при концентрациях ПАВ выше ККМ₂.

Ранее были определены мицеллярные переходы в системе мономер–ПАВ – со–ПАВ при 60 °С: эллипсоидные (сфероидные) мицеллы (ККМ₂) образуются при концентрации 14,4 ммоль/л, а цилиндрические (ККМ₃) при концентрации 93 ммоль/л [18]. Исходя из этого, была проведена матричная полимеризация на мицеллах ПАВ при эквимольном соотношении мономер/ПАВ в диапазоне концентраций от 15 до 200 ммоль/л.

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

Влияние условий проведения полимеризации на значения характеристической вязкости и константы Хаггинса синтезированных полиэлектролитов

[М]/[ДДСН]	[ДДСН], ммоль/л	[М] ₀ , ммоль/л	[η], дл/г	K _х
-	0	50	0,66	0,5
		100	0,91	0,5
		200	1,23	0,4
		300	1,57	0,4
		500	1,95	0,3
1	15	15	1,97	0,5
	30	30	2,09	0,4
	50	50	2,17	0,4
	70	70	2,23	0,4
	85	85	2,17	0,2
	100	100	2,00	0,3
	150	150	2,25	0,4
	200	200	2,53	0,2

Данные, представленные в таблице, показывают, 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 также свидетельствует и о более высокой молекулярной массе ПЭ, полученных на мицеллах ПАВ.

Константа Хаггинса, являющаяся мерой термодинамического качества растворителя, для полиэлектролитов, полученных в отсутствие ПАВ, составляет 0,3–0,5, причем значения константы Хаггинса уменьшаются с увеличением значений характеристической вязкости. Если для ПЭ, полученного при начальной концентрации мономера 50 мМ, константа Хаггинса составляет 0,5, то для ПЭ, полученного при начальной концентрации мономера 500 мМ, она уменьшается до 0,3. Увеличение характеристической вязкости практически в три раза (с 0,66 дл/г до 1,95 дл/г) вызывает изменение термодинамического качества растворителя с θ -растворителя до термодинамически хорошего.

Анализируя значения константы Хаггинса для полиэлектролитов, полученных на мицеллах ДДСН, обращает на себя внимание сложный характер зависимости значений константы Хаггинса от условий синтеза полиэлектролита. Так, для образцов полиэлектролитов, полученных при концентрациях ПАВ 15–70 ммоль/л, несмотря на увеличение характеристической вязкости с 1,97 дл/г до 2,23 дл/г, константа Хаггинса практически не изменяется и составляет 0,4–0,5, что фактически соответствует θ -растворителю. Увеличение концентрации ПАВ

и, соответственно, начальной концентрации мономера, до 85–100 ммоль/л приводит к уменьшению значений характеристической вязкости полученных ПЭ и уменьшению значений константы Хаггинса до 0,2–0,3. С дальнейшим увеличением концентрации ПАВ и, соответственно, начальной концентрации мономера, до 150–200 ммоль/л значения характеристической вязкости закономерно возрастают, а значения константы Хаггинса меняются случайным образом. Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что проведение полимеризации на мицеллах ПАВ оказывает значительное влияние на свойства получаемых полиэлектролитов.

Действительно, как показывают данные рис. 3, средневязкостная молекулярная масса полиэлектролитов, полученных в присутствии ПАВ, зависит экстремально от концентрации ПАВ. При концентрации ДДСН 15 ммоль/л ММ равна $2,83 \cdot 10^6$, увеличение концентрации ДДСН до 70 ммоль/л приводит к резкому увеличению ММ до $3,31 \cdot 10^6$. С увеличением концентрации ПАВ до 100 ммоль/л ММ вновь уменьшается до значения $2,83 \cdot 10^6$. Дальнейшее повышение концентрации ПАВ приводит к линейному росту ММ.

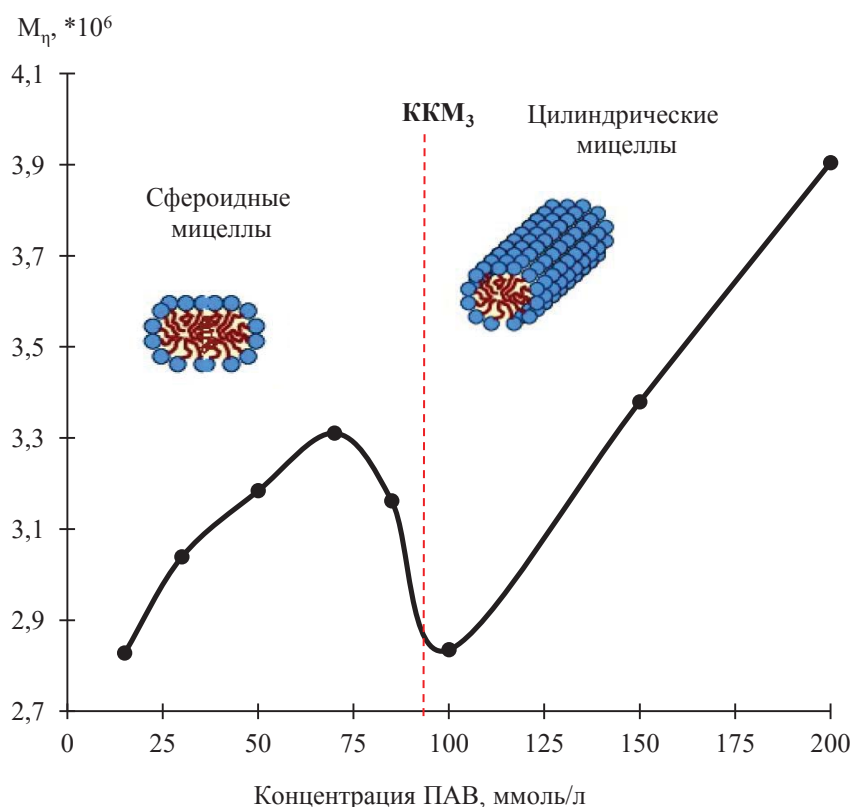


Рис. 3. Зависимость молекулярной массы ПЭ от концентрации ПАВ

Как уже было отмечено выше, в исследуемой системе мономер–ДДСН–со–ПАВ ККМ₃ составляет 93 ммоль/л. Поэтому полимеризация при концентрациях ДДСН с 15 до 85 ммоль/л протекает на несферических мицеллах (сфероидных). Рост ММ ПЭ, полученных в этой области концентраций ПАВ, может быть объяснен тем, что после ККМ₂ мицеллы не сильно увеличиваются в размерах (малый рост чисел агрегации), а в основном увеличивается количество мицелл в объеме. В результате повышается вероятность материальной передачи цепи за счет более частых столкновений ассоциатов мономер–ПАВ, что и способствует увеличению ММ. Поскольку любая критическая концентрация мицеллообразования является некоторым концентрационным интервалом, то уменьшение ММ ПЭ при концентрации ПАВ 85 ммоль/л может быть связано с тем, что при этой концентрации ПАВ форма мицелл уже близка к цилиндрической. Полученные результаты подтверждают наше предположение о том, что форма мицелл может влиять на количество адсорбированного мономера на мицеллах ПАВ. Дальнейший линейный рост ММ может быть связан как с увеличением количества мицелл из-за увеличения брутто-концентрации ПАВ в растворе, так и с увеличением размеров единичных мицелл (цилиндрические мицеллы могут бесконечно расти в длину).

Резкое уменьшение ММ ПЭ на 14 % при увеличении концентрации ПАВ с 70 до 100 ммоль/л требует пояснения. Учитывая склонность исследуемого мономера к агрегации [19], можно предположить, что когда форма мицеллы не позволяет мономеру эффективно сорбироваться на ее поверхности, то «избыточный» мономер образует второй адсорбционный слой мономера, придавая тем самым ассоциату мономер–ПАВ частично положительный заряд, который приводит к электростатическому отталкиванию таких ассоциатов и, соответственно, осложняет передачу материальной цепи через соударения мицелл (рис. 4).

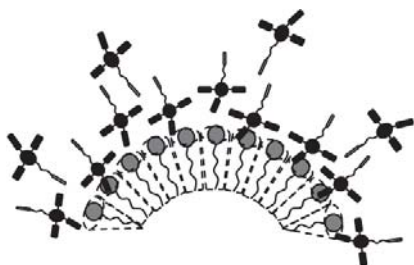


Рис. 4. Образование второго слоя мономера на цилиндрической мицелле при эквимольном соотношении мономер–ПАВ

Таким образом, в работе изучена полимеризация триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата на мицеллах додецилсульфата натрия, содержащих додециловый спирт в качестве со-ПАВ в области концентраций, отвечающих существованию эллипсоидальных и цилиндрических мицелл и показано, что включение в состав мицелл додецилового спирта позволяет провести матричную полимеризацию мономера на сфероидных мицеллах, вследствие повышения стабильности мицелл. Изменение формы мицеллы из эллипсоидальной в цилиндрическую сопровождается уменьшением молекулярной массы получаемого полиэлектролита, и в области третьей критической концентрации мицеллообразования молекулярная масса полиэлектролита минимальна. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ приводит к линейному росту молекулярной массы полиэлектролита. Независимо от выявленного характера зависимости молекулярной массы полиэлектролита от формы мицелл, синтезированные полиэлектролиты характеризуются значениями молекулярной массы в 2–2,5 раза выше, чем полиэлектролиты, полученные в отсутствие ПАВ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. 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.
2. Polowinski, S. Template polymerisation and co-polymerisation / S. Polowinski // Progress in Polymer Science. – 2002. – Vol. 27, № 3. – P. 537–577.
3. Шулевич, Ю. В. Матричная полимеризация ионных мономеров на мицеллах противоположно заряженных ПАВ: синтез, структура и свойства продуктов: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.06 / Шулевич Юлия Владимировна. – Волгоград, 2016. – 229 с.
4. Мотякин, М. В. Взаимодействие катионного мономера с додецилсульфатом натрия в разбавленных водных растворах: исследование методом ЭПР / М. В. Мотякин, Ю. В. Шулевич, Ю. А. Захарова, А. М. Вассерман, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71, № 5. – С. 657–661.
5. Шулевич, Ю. В. Взаимодействие катионного мономера с додецилсульфатом натрия в концентрированных водных растворах: ЭПР-спектроскопия и ротационная вискозиметрия / Ю. В. Шулевич, М. В. Мотякин, Ю. А. Захарова, Е. Г. Духанина, А. М. Вассерман, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Коллоидный журнал. – 2015. – Т. 77, № 1. – С. 108–114.
6. Шулевич, Ю. В. Мицеллы ПАВ как возможная матрица для радикальной полимеризации: оценка методом спектроскопии ЭПР / Ю. В. Шулевич, Ю. А. Захарова, М. В. Мотякин, Е. Г. Духанина, И. С. Ионова, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. – № 8. – С. 1593–1603.
7. Шулевич, Ю. В. О возможности использования мицелл октилсульфата натрия для матричной полимеризации

катионного мономера / Ю. В. Шулевич, М. В. Мотякин, А. М. Вассерман, Ю. А. Захарова, Е. Г. Духанина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Коллоидный журнал. – 2016. – Т. 78, № 6. – С. 807–815.

8. Новаков, И. А. Свойства полиэлектролитов, полученных полимеризацией ионогенных мономеров в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия / И. А. Новаков, Ю. В. Шулевич, Ю. А. Захарова, Ле Тхи Доан Чанг, Е. Г. Духанина, А. В. Навроцкий // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. – № 3. – С. 597–604.

9. 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. Dukhanina, A. V. Navrotskii, I. A. Novakov // Colloid and Polymer Science. – 2018. – Vol. 296, Issue 5. – S. P. 871–881.

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

11. Giant micelles: properties and application / ed. by Raul Zana and Eric W. Kaler. – Boca Raton – London – New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. – 555 p. – (Surfactant science series; 140).

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

13. Квятковский, А. Л. Полимероподобные червеобразные мицеллы ионогенах поверхностно-активных веществ: структура и реологические свойства / А. Л. Квятковский, В. С. Молчанов, О. Е. Филиппова // Высокомолекулярные соединения. Серия А – Физика полимеров. – 2019. – Т. 61, № 2. – С. 180–192.

14. Turro, N. Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles / N. Turro, A. Yekta // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – T. 100, № 18 – 5951–52. doi:10.1021/ja00486a062.

15. Patist, A. Importance of Micellar Relaxation Time on Detergent Properties / A. Patist, B.K. Jha, S.-G. Oh, and D.O. Shah // Journal of Surfactants and Detergents. – 1999. – T. 2, № 3 – 317–324. DOI:10.1007/s11743-999-0083-6.

16. Patist, A. Importance of micellar kinetics in relation to technological processes / A. Patist, J. R. Kanicky, P. K. Shukla, and D. O. Shah // J. Colloid Interface Sci. – 2002. T. 245, № 1 – 1–15. doi: 10.1006/jcis.2001.7955.

17. Киппер, А. И. Определение параметров уравнения Марка-Куна-Хаувинка для поли-N-метакрилоилоксиэтил-N,N,N-триметиламмоний метилсульфата / А. И. Киппер, С. В. Валуева, Н. А. Матвеева // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 8, № 11. – 1930–1931.

18. Быков, Д. С. Взаимодействие триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата с додецилсульфатом натрия и свойства полученных полиэлектролитов / Д. С. Быков, Ю. В. Шулевич, Е. Г. Духанина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Изв. вузов. химия и хим. технология. – 2025. – Т. 68, № 8. – С. 114–124.

19. Ширишин, К. В. Влияние ассоциации азотосодержащих (мет)акриловых мономеров на их радикальную полимеризацию в водных растворах / К. В. Ширишин, О. А. Казанцев, А. П. Сивохин // Пластические массы, 2009, № 11. – С. 14–25.

REFERENCES

1. 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. – T. 39, № 3–4. – P. 122–133.

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

3. Shulevich, Yu. V. Matrichnaya polimerizaciya ionnykh monomerov na micellah protivopolozhno zaryazhennykh PAV: sintez, struktura i svojstva produktov: dis. ...d-ra him. nauk: 02.00.06 / Shulevich Yuliya Vladimirovna. – Volgograd, 2016. – 229 s.

4. Shulevich, Y. V. Interaction of cationic monomer with sodium dodecyl sulfate in dilute aqueous solutions: ESR study / Motyakin M.V., Vasserman A.M., Shulevich Yu.V., Navrotskii A.V., Novakov I.A., Zakharova Yu.A. // Colloid Journal. – 2009. – T. 71, № 5. – С. 672–676.

5. Shulevich, Y. V. Interaction between cationic monomer and sodium dodecyl sulfate in concentrated aqueous solutions: ESR spectroscopy and rotational viscometry // Shulevich Y.V., Dukhanina E.G., Navrotskii A.V., Novakov I.A., Motyakin M.V., Wasserman A.M., Zakharova Y.A. // Colloid Journal. – 2015. – T. 77, № 1. – С. 108–114.

6. Shulevich, Yu. V. Surfactant micelles as a possible template for radical polymerization: evaluation using ESR spectroscopy / Shulevich Yu.V., Zakharova J.A., Motyakin M.V., Dukhanina E.G., Ionova I.S., Navrotskii A.V., Novakov I.A. // Russian Chemical Bulletin. – 2022. – T. 71, № 8. – С. 1593–1603.

7. Shulevich, Y. V. On the feasibility of using sodium octyl sulfate micelles for template polymerization of a cationic monomer / Shulevich Y.V., Dukhanina E.G., Navrotskii A.V., Novakov I.A., Motyakin M.V., Wasserman A.M., Zakharova Y.A. // Colloid Journal. – 2016. – T. 78, № 6. – С. 808–815.

8. Novakov, I. A. Properties of polyelectrolytes prepared by polymerization of ionogenic monomers in micellar solutions of sodium dodecyl sulfate / Novakov I.A., Shulevich Y.V., Le Thi Doan Chang, Dukhanina E.G., Navrotskii A.V., Zakharova Y.A. // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – T. 64, № 3. – С. 597–604.

9. 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. Dukhanina, A.V. Navrotskii, I.A. Novakov // Colloid and Polymer Science. – 2018. – Vol. 296, Issue 5. – S. P. 871–881.

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

11. Giant micelles: properties and application / ed. by Raul Zana and Eric W. Kaler. – Boca Raton – London – New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. – 555 p. – (Surfactant science series; 140).

12. Serdyuk, A. I., Kucher R. V. Micellar transitions in solutions of surface-active substances. Kiev: Nauk. dumka, 1987. – 204 с.

13. Kvyatkovsky, A. L. Polymer-like worm-like micelles of ionogens of surfactants: structure and rheological properties / A.L. Kvyatkovsky, V.S. Molchanov, O.E. Filippova // High molecular weight compounds. Series A – Physics of Polymers, 2019, vol. 61, No. 2, pp. 180–192.

14. Turro, N. Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles / N. Turro, A. Yekta // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – T. 100, № 18 – 5951–52. doi:10.1021/ja00486a062.

15. Patist, A. Importance of Micellar Relaxation Time on Detergent Properties / A. Patist, B.K. Jha, S.-G. Oh, and D.O. Shah // Journal of Surfactants and Detergents. – 1999. – T. 2, № 3. – 317–324. DOI:10.1007/s11743-999-0083-6

16. Patist, A. Importance of micellar kinetics in relation to technological processes / A. Patist, J. R. Kanicky, P. K.

Shukla, and D. O. Shah // J. Colloid Interface Sci. – 2002. – T. 245, № 1. – 1-15. doi: 10.1006/jcis.2001.7955.

17. Kipper, A. I. Determination of the parameters of the Mark-Kuhn-Hauvink equation for poly-N-methacryloyloxyethyl-N,N,N-trimethylammonium methylsulfate / A.I. Kipper, S.V. Valueva, N.A. Matveeva // Journal of Applied Chemistry. – 2008. – T. 81, № 11. – 1930–1931.

18. Bykov, D. S. The interaction of trimethyl[methacryloyloxyethyl]ammonium methyl sulfate with sodium dodecyl

sulfate and the properties of the obtained polyelectrolytes / D.S. Bykov, Yu.V. Shulevich, E.G. Dukhanina, A.V. Navrotsky, I.A. Novakov // Izv. vuzov. chemistry and chemical technology. - 2025. – Vol. 68, No. 8. – P. 114–124.

19. Shirshin, K. V. The influence of the Association of Nitrogen-containing (met)acrylic monomers for their radical polymerization in aqueous solutions / K. V. Shirshin, O. A. Kazantsev, A. P. Sivokhin // Plastic Masses, 2009 No. 11, pp. 14–25.

D. S. Bykov, Yu. V. Shulevich, I. A. Novakov

THE EFFECT OF MICELLE SHAPE SODIUM DODECYL SULFATE FOR POLYMERIZATION OF TRIMETHYL[METHACRYLOYLOXYETHYL]AMMONIUM METHYL SULFATE

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Denis S. Bykov, BikovDenis96@yandex.ru

Abstract. Polymerization of trimethyl[methacryloyloxyethyl]ammonium methyl sulfate on sodium dodecyl sulfate micelles containing dodecyl alcohol in a wide range of surfactant concentrations was performed. The characteristic viscosities of synthesized polyelectrolytes were determined by the method of viscometry. The molecular weights are determined using the Mark-Kuhn-Hauvink equation. Synthesized polyelectrolytes on micelles are characterized by higher molecular weight values than polyelectrolytes obtained in an aqueous solution in the absence of surfactants. The difference in the molecular weight of polyelectrolytes obtained on surfactant micelles is due to the influence of the shape and size of sodium dodecyl sulfate micelles.

Keywords: sodium dodecyl sulfate, cationic monomer, polyelectrolyte, viscometry, critical concentration of micelle formation

Funding: The work was carried out with the financial support of the Volgograd State Technical University development program “Priority 2030”, within the framework of scientific project No. 17/642-24.

For citation: Bykov D. S., Shulevich Yu. V, Novakov I. A. The effect of micelle shape sodium dodecyl sulfate for polymerization of trimethyl[methacryloyloxyethyl]ammonium methyl sulfate. Izvestiya VSTU. 2025; 12(307): 144–152. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-144-152.

Information about the authors

Denis S. Bykov – is a research engineer at the Center for Collective Use (CCG) "Physico-Chemical Research Methods", VSTU

e-mail: BikovDenis96@yandex.ru

Yulia V. Shulevich – Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of FAHP VSTU

e-mail: shulevich@vstu.ru

Ivan A. Novakov – Academician of the RAS, Professor, Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department of FAHP VSTU

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Contribution of the authors:

Denis S. Bykov – performing the experiment, analyzing the experiments, writing the text of the article.

Yulia V. Shulevich – defining the purpose of the work, participating in the discussion.

Ivan A. Novakov – participating in the discussion of the results.

Статья поступила в реакцию 05.11.2025, доработана 12.11.2025, подписана в печать 03.12.2025

The article was submitted 05.11.2025, revised 12.11.2025, accepted for publication 03.12.2025