



БЫКОВ ДЕНИС СЕРГЕЕВИЧ

**МАТРИЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
ТРИМЕТИЛ[МЕТАКРИЛОИЛОКСИЭТИЛ]АММОНИЙ МЕТИЛСУЛЬФАТА  
И СПОСОБЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ  
ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУЧАЕМОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Волгоград – 2025

Работа выполнена на кафедре «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров» Волгоградского государственного технического университета.

Научный руководитель                      доктор химических наук, профессор  
**Шулевич Юлия Владимировна.**

Официальные оппоненты:                      **Колесов Сергей Викторович,**  
доктор химических наук, профессор,  
Институт органической химии Уфимского  
научного центра РАН, лаборатория полимерной  
химии, главный научный сотрудник;

**Шилова Светлана Владимировна,**  
доктор химических наук, доцент,  
Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, кафедра  
«Физическая и коллоидная химия», профессор.

Ведущая организация                      «Санкт-Петербургский государственный  
университет», г. Санкт-Петербург.

Защита состоится «16» декабря 2025 г. в 09-00 часов на заседании диссертационного  
совета 24.2.282.01, созданного на базе Волгоградского государственного  
технического университета по адресу: 400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, ауд. 209.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре  
Волгоградского государственного технического университета и на сайте [www.vstu.ru](http://www.vstu.ru) по  
ссылке <https://www.vstu.ru/upload/iblock/38e/38e9f35230d901373b9445d64163f211.pdf>

Автореферат разослан «                      » \_\_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент

Дрябина Светлана Сергеевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Полиэлектролиты (ПЭ) находят широкое применение в повседневной жизни человека. Например, их применяют в процессах водоочистки и водоподготовки, медицине, сельском хозяйстве и пр. Эффективность использования полиэлектролитов 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 молекулярно-массового распределения. Распространенным способом синтеза полиэлектролитов является свободнорадикальная полимеризация, существенным недостатком которой является неконтролируемость процесса. В результате, получаемые полимеры характеризуются широким молекулярно-массовым распределением. Поэтому в современной химии высокомолекулярных соединений *актуальным* направлением является разработка способов контролируемой полимеризации.

Перспективным способом синтеза полиэлектролитов, позволяющим контролировать *одновременно* и молекулярную массу, и полидисперсность полимеров является матричная полимеризация, поскольку в матричном синтезе молекулярная масса и полидисперсность дочернего полимера определяются соответствующими характеристиками используемой матрицы.

**Степень разработанности темы исследования.** Ранее было показано, что мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) могут быть успешно использованы в качестве матриц для проведения полимеризации ионогенных мономеров в водных растворах. Несомненным преимуществом такой полимеризации является простота выделения дочернего полимера и многообразие возможных областей применения синтезированных продуктов полимеризации, которые представляют собой комплексы ПЭ-ПАВ. На основании детальных исследований взаимодействия ионных мономеров с мицеллами противоположно заряженных ПАВ были выявлены оптимальные условия реализации полимеризации по матричному механизму и было впервые показано, что полиэлектролиты, синтезированные в условиях, способствующих полимеризации на мицеллах ПАВ по матричному механизму, характеризуются более низким коэффициентом полидисперсности по сравнению с полиэлектролитами, получаемыми свободнорадикальной полимеризацией в водных растворах. Однако молекулярная масса получаемых полиэлектролитов также существенно понижается. Уменьшение молекулярной массы является

нежелательным, поскольку широкое применение полиэлектролиты находят в процессах дестабилизации дисперсных систем, а для этого более предпочтительным является высокая молекулярная масса. Несмотря на накопленные на сегодняшний день сведения о результатах по матричной полимеризации ионогенных мономеров на мицеллах ПАВ, свойствах получаемых полиэлектролитов, механизм формирования комплексов ПЭ – ПАВ в процессе такой полимеризации остается открытым. Важным и актуальным является также поиск способов увеличения молекулярной массы получаемых полиэлектролитов при сохранении пониженного коэффициента полидисперсности.

**Целью работы** является изучение способов регулирования молекулярно-массовых характеристик полиэлектролита в матричной полимеризации на мицеллах додецилсульфата натрия (ДДСН) для получения высокомолекулярного политриметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата.

Поставленная цель достигалась путем решения следующих задач:

- изучение влияния добавок органической (со-ПАВ) и неорганической природы (электролиты – компоненты буферного раствора) на мицеллообразование додецилсульфата натрия;
- изучение влияния триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата на образование и локальную структуру ассоциатов, образующихся в результате его взаимодействия с мицеллами противоположно заряженного ПАВ в водных растворах и в бура-фосфатном буферном растворе;
- выявление закономерностей матричной радикальной полимеризации триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата в разбавленных мицеллярных растворах додецилсульфата натрия в водных растворах, а также в бура-фосфатном буферном растворе и определение молекулярно-массовых характеристик синтезированных полиэлектролитов;
- оценка сорбционной способности синтезированных комплексов;
- оценка флокулирующей способности синтезированных полиэлектролитов.

**Научная новизна:** впервые предложены способы управления процессом матричной полимеризации ионных мономеров на мицеллах ПАВ, заключающиеся в регулировании размеров и поверхности мицелл ПАВ, а также локализации инициатора, в результате чего синтезированные полиэлектролиты характеризуются высокой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением.

**Личный вклад автора** заключается в анализе литературных данных по вопросам полимеризации ионогенных мономеров в воде, на макромолекулярных матрицах, полимеризации поверхностно-активных мономеров, мицеллообразования ПАВ и полимеризации на мицеллах ПАВ, комплексам полиэлектролит – ПАВ и их применению, осуществлении экспериментальных исследований, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировании выводов. Включенные в диссертацию экспериментальные результаты получены лично автором, либо при непосредственном его участии.

**Теоретическая и практическая значимость.** Теоретическая значимость работы заключается в поиске методов и подходов к получению полиэлектролитов с высокой молекулярной массой и пониженной полидисперсностью, образующихся в результате полимеризации ионогенных мономеров на мицеллах ПАВ, а также в изучении возможных направлений практического применения как комплексов полиэлектролит – ПАВ, являющихся непосредственным продуктом полимеризации, так и полиэлектролитов, выделенных из этих комплексов. Вследствие высокой солюбилизирующей емкости внутримолекулярной мицеллярной фазы, комплексы полиэлектролит – ПАВ являются эффективными сорбентами для извлечения фенола из водных растворов. Выделенные из комплексов полиэлектролиты проявляют высокую флокулирующую способность. Полученные результаты важны с точки зрения практического применения указанных реагентов в технологических процессах водоочистки и водоподготовки.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-23-00227), программы развития Волгоградского государственного технического университета «Приоритет 2030» (проект №17/642-24), Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0003).

**Методология и методы исследования.** Методология работы заключалась в установлении количественной и качественной взаимосвязи между взаимодействием триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата с мицеллами додецилсульфата натрия в присутствии со-ПАВ – додецилового спирта в воде, а также в бура-фосфатном буферном растворе, закономерностями его полимеризации в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия и молекулярно-массовыми характеристиками полученных полиэлектролитов с привлечением следующих методов исследования: статическое и динамическое светорассеяние, турбидиметрия, капиллярная вискозиметрия, солюбилизация маслорастворимого красителя, кондуктометрия, тензометрия, флуориметрия, ЯМР-спектроскопия.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- вследствие специфического влияния ионов калия мицеллообразование додецилсульфата натрия в бура-фосфатном буферном растворе сопровождается резким уменьшением критической концентрации мицеллообразования и увеличением точки Крафта;
- мицеллообразование додецилсульфата натрия в присутствии со-ПАВ – додецилового спирта в воде также приводит к уменьшению критической концентрации мицеллообразования, вследствие формирования смешанных мицелл;
- локализация мономера на поверхности мицелл не вызывает заметного дополнительного уменьшения критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Однако уменьшение точки Крафта все же указывает на взаимодействие мономера с ДДСН, возможно более слабое, чем в воде;
- полимеризация на несферических мицеллах додецилсульфата натрия ( $\text{ККМ}_2 < [\text{ДДСН}] < \text{ККМ}_3$ ) в воде позволяет синтезировать полиэлектролиты, которые характеризуются более высокими молекулярными массами, чем полиэлектролиты, полученные как в отсутствие ПАВ, так и в присутствии ПАВ более высокой концентрации;
- изменение pH реакционной среды позволяет управлять локализацией инициатора и, как следствие, позволяет увеличить молекулярную массу получаемых полиэлектролитов, даже при полимеризации на цилиндрических мицеллах ПАВ ( $[\text{ДДСН}] > \text{ККМ}_3$ ).

**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.** Материалы работы докладывались на XXIV Региональной конференции молодых ученых и исследователей Волгоградской области (Волгоград, 2019г.), XXVI Региональной конференции молодых ученых и исследователей Волгоградской области (Волгоград, 2021г.), XVIII Междунар. науч.-практ. конф., приуроченной к 80-летию А.К. Микитаева (г. Нальчик, 2022г.), VI Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике «IC-CCPCM 13» (Казань, 2023г.), 15-той Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах»

(Санкт-Петербург, 2023г.), 9-ой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2024» (Москва, 2024г.), XXXI и XXXIV, XXXV Рос. молодеж. науч. конф. с международ. участием, «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург 2021г., 2024г., 2025г.).

**Публикация результатов.** Результаты проведенных исследований опубликованы в 8 статьях в научных журналах, включенных в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций и 10 тезисах докладов конференций.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 153 страницах машинописного текста, включает 22 таблицы и 68 рисунков, состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных сокращений и списка литературы из 146 наименований.

*Первая глава (литературный обзор)* посвящена анализу закономерностей мицеллообразования ПАВ, полимеризации в структурированных растворах ПАВ и матричной полимеризации, формирования комплексов ПЭ-ПАВ.

*Во второй главе* приведены результаты исследования по самоорганизации ионогенного мономера в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия, синтезу полиэлектролитов радикальной матричной полимеризацией в мицеллярных растворах алкилсульфатов натрия с добавками органической и неорганической природы, исследованию физико-химических свойств, синтезированных полиэлектролитов и их практическом применении для дестабилизации дисперсных систем и сорбции органических соединений из водных растворов.

*В третьей главе* описаны характеристики применяемых исходных веществ, методики синтеза и исследования физико-химических свойств ПЭ и комплексов ПЭ-ПАВ.

Автор выражает благодарность за содействие в проведении эксперимента и помощь в обсуждении результатов академику РАН *И.А. Новакову* и члену-корреспонденту РАН *А.В. Навроцкому*, сотруднику ресурсного центра “Магнитно-резонансные методы исследования” научного парка Санкт-Петербургского государственного университета *Вовк М.А.*

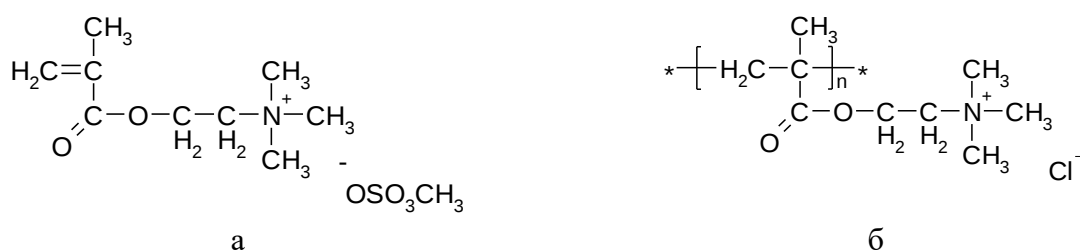
## ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

**Объекты исследования.** ДДСН был использован в качестве ПАВ. Выбор ПАВ был обусловлен тем, что для реализации матричной полимеризации ДДСН обладает оптимальной длиной углеводородного радикала среди гомологов и позволяет осуществлять синтез в широком интервале концентраций и составов реакционной

среды<sup>1</sup>. Дополнительно в исследованиях был использован ДДСН, содержащий со-ПАВ – додециловый спирт (ДДС).

Исходя из основного принципа матричной полимеризации – комплементарности мономера и матрицы – используемый мономер должен быть катионным. Среди солей диалкиламиноэтил(мет)акрилатов триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфат (**М**) обладает наиболее высокой реакционной способностью (рисунок 1а). Мономер получали путем алкилирования диметиламиноэтилметакрилата в ацетоне раствором диметилсульфата в том же растворителе. Инициирование полимеризации проводили с помощью 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида. Полимеризацию проводили при температуре 60°C в атмосфере инертного газа (аргона). Для контроля pH реакционной среды использовали бура-фосфатный буферный раствор, предложенный И.М. Кольтгофом, который готовили из  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  и  $KH_2PO_4$ .

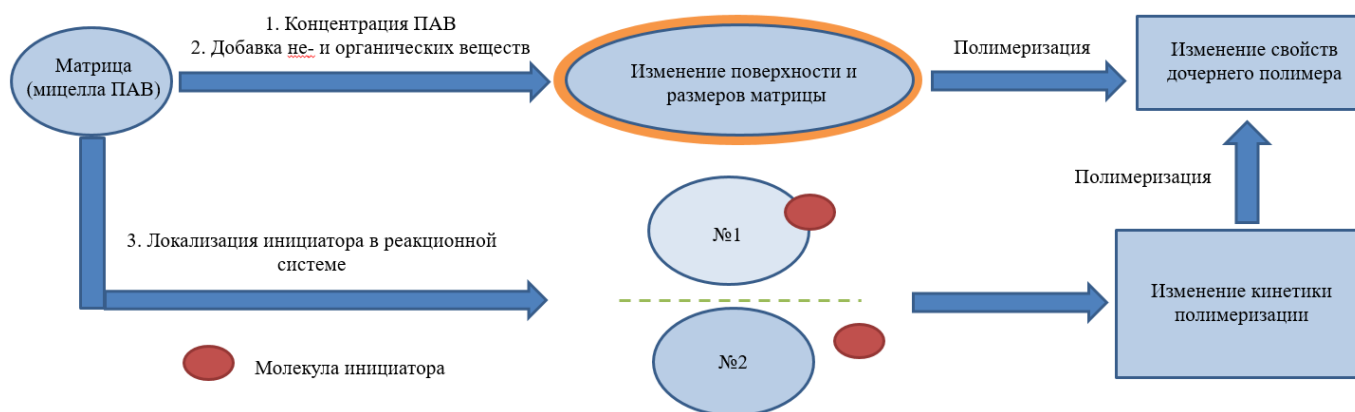
Для выделения полимера, продукт полимеризации (стехиометричный комплекс – полиэлектролит – ПАВ) диспергировали в растворе хлорида натрия (3 моль/л). Выделившийся ПАВ осаждали раствором хлорида бария (при необходимости), отфильтровывали, а раствор полиэлектролита в NaCl диализовали для удаления избыточного количества соли. Очищенный полиэлектролит лиофильно сушили. По данным элементного анализа выделенные полиэлектролиты не содержали серы, что подтверждает полное удаление ПАВ из образцов в процессе их выделения и очистки. Поскольку в процессе выделения полиэлектролита, происходит замена анионов метилсульфата и додецилсульфата на хлорид анион, то структура выделенного полиэлектролита будет иметь вид, представленный на рисунке 1б.



**Рисунок 1** – Структура исходного мономера (а) и выделенного полиэлектролита (б)

Основная идея работы, проиллюстрированная на рисунке 2, базируется на том, что в матричной полимеризации молекулярная масса дочернего полимера зависит от молекулярной массы матрицы. В случае мицеллярной матрицы молекулярная масса матрицы определяется числами агрегации ионов ПАВ в мицеллах. Кроме этого,

<sup>1</sup> Духанина Е.Г. Полимеризация триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата в мицеллярных растворах алкилсульфатов натрия и свойства полученных полиэлектролитов: Дисс. ... канд. хим. наук / Духанина Е.Г. – Волгоград, 2015. – 140 с.



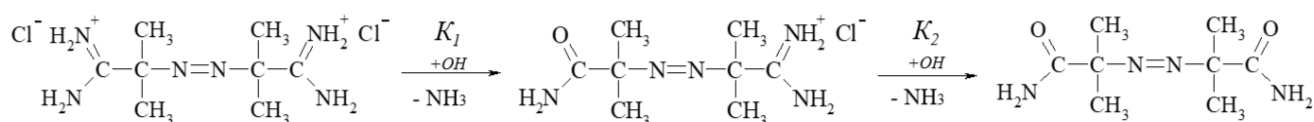
**Рисунок 2** – Способы регулирования молекулярно-массовых характеристик полимера в процесса матричной полимеризации на мицеллах ПАВ

для мицелл ПАВ характерно изменение формы мицелл и их размера с увеличением чисел агрегации. С одной стороны, увеличение чисел агрегации ионов ПАВ в мицеллах, т.е. увеличение мицеллярной массы мицеллы должно способствовать получению полимера с большей молекулярной массой. С другой стороны, большие мицеллы обычно более полидисперсны, что может привести к увеличению полидисперсности получаемого полимера. Кроме этого, изменение формы мицелл сопровождается изменением критического параметра упаковки ионов ПАВ в мицеллах, что, в свою очередь, может отразиться на количестве сорбированного мономера на поверхности мицелл. В результате молекулярная масса полимера может уменьшиться, несмотря на увеличение мицеллярной массы мицелл. Поэтому представляется интересным и перспективным изучение влияния добавок различной природы на размер и форму мицелл. Целенаправленно увеличивая или уменьшая размер мицелл, можно регулировать молекулярную массу, получаемых полиэлектролитов. Вторым фактором, влияющим на свойства, получаемого полимера, является локализация инициатора в реакционной системе. Локализация инициатора преимущественно на мицелле будет способствовать полимеризации на матрице, и свойства полимера будут целиком определяться свойствами матрицы. Если же инициатор будет локализован в растворе, то контроль со стороны матрицы будет уменьшаться. Поэтому, управляя локализацией инициатора можно также регулировать молекулярную массу, получаемых полиэлектролитов.

### **1 Взаимодействие 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида с мицеллами ДДСН**

Используемый в работе инициатор представляет собой амидиновую соль. Несмотря на то, что амидины являются сильными основаниями, используемый инициатор в зависимости от значения pH реакционной среды подвержен гидролизу по

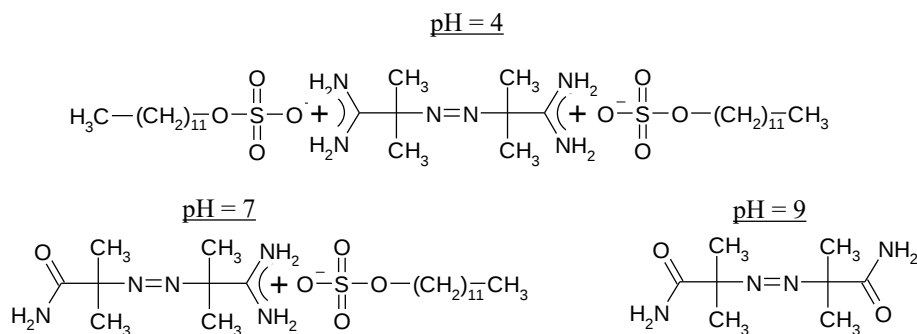
схеме, представленной на рисунке 3. Причем гидролиз протекает ступенчато: при  $\text{pH}=8$   $k_1/k_2=10$ , а уже при  $\text{pH}=10$   $k_1/k_2=2$ .



**Рисунок 3** – Схема гидролиза инициатора (V-50)<sup>2</sup>

Таким образом, в кислой среде инициатор представляет собой двухзарядный ион, в нейтральной – однозарядный ион и в щелочной среде – незаряженную молекулу.

Исходя из этого, было сделано предположение, что в зависимости от значения  $\text{pH}$  реакционной среды инициатор может взаимодействовать с мицеллами ДДСН по-разному. В кислой среде следует ожидать наиболее сильного электростатического взаимодействия инициатора с мицеллой, так как один ион инициатора будет взаимодействовать с двумя ионами ДДСН, входящими в мицеллу, как это показано на рисунке 4. Доказательством этого предположения является то, что в кислой среде в растворах ДДСН ( $[\text{ДДСН}] < \text{ККМ}_1$ ) добавление инициатора приводит к формированию осадка стехиометричного состава. В нейтральной среде инициатор будет также связан с мицеллами ПАВ, но это взаимодействие будет слабее. В щелочной среде следует ожидать отсутствия электростатического взаимодействия, и инициатор будет находиться в объеме раствора.



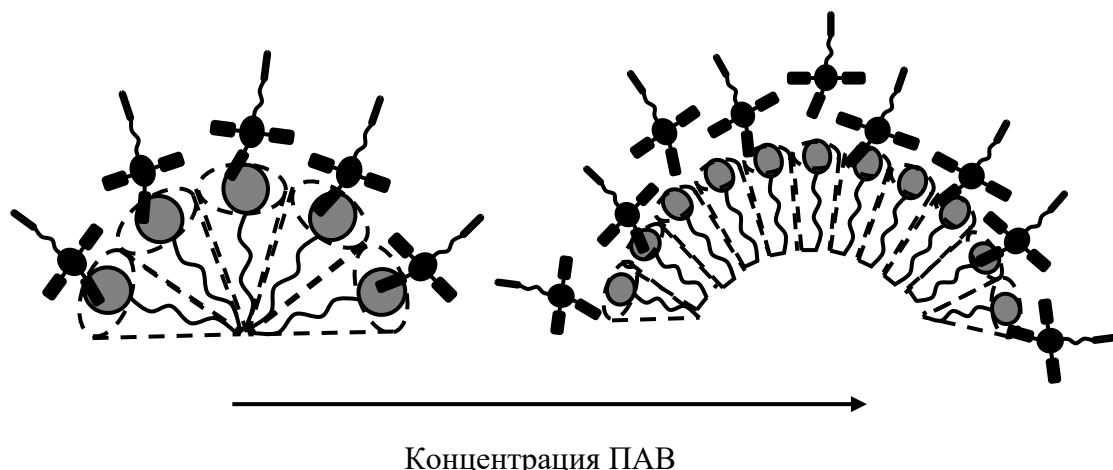
**Рисунок 4** – Взаимодействие инициатора с ПАВ в зависимости от значения  $\text{pH}$  реакционной среды

## 2 Влияние формы и размера мицелл на молекулярно-массовые характеристики получаемых полиэлектролитов

Известно, что формирующиеся в растворе мицеллы при достижении первой критической концентрации мицеллообразования ( $\text{ККМ}_1$ ) имеют сферическую форму. Далее при увеличении концентрации и/или под действием других сопутствующих факторов (температура, наличие электролитов и др.) мицеллы начинают расти, меняя

<sup>2</sup> Analysis of 2,2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride degradation and hydrolysis in aqueous solutions. Jay R. Werber, Y. John Wang Michael milligan, Xiaohua li, Junyan a. ji. 2011. DOI 10.1002/jps.22578.

свою форму от сферической к цилиндрической. Однако этот переход происходит в достаточно широком интервале концентраций, и форма мицелл меняется постепенно. Вначале, мицеллы становятся сфероидами (эллипсоидами) ( $ККМ_2$ ) и, далее, увеличиваясь в длину, превращаются в цилиндры ( $ККМ_3$ ), после достижения определенных размеров мицеллы начинают переплетаться, формируя сетку зацеплений. Скорее всего количество мицелл растет скачкообразно, увеличиваясь от  $ККМ_1$  до  $ККМ_2$ , а после  $ККМ_2$  уменьшаясь до минимума и снова увеличиваясь до  $ККМ_3$ . После  $ККМ_3$  количество мицелл растет, но из-за их формы (цилиндра) они могут бесконечно расти в длину, что приводит к равновесию между количеством и размером мицелл, так же эти мицеллы обладают наибольшей полидисперсностью. На значения всех  $ККМ$  оказывает влияние множество факторов, в числе которых температура, наличие фоновых электролитов и пр. Важным фактором, влияющим на форму мицелл, является критический параметр упаковки, который для сферических мицелл составляет  $1/3$ , а для цилиндрических –  $1/2$ , промежуточные значения которого соответствуют изменению размеров и формы мицелл в интервале концентраций от  $ККМ_1$  до  $ККМ_3$ . Граничные значения критического параметра упаковки легко проиллюстрировать следующей схемой (рисунок 5). Критический параметр упаковки  $1/3$ , соответствующий конусу и формированию сферических мицелл, имеет наибольшую площадь поперечного сечения, приходящуюся на один ион ПАВ. Увеличение критического параметра упаковки до  $1/2$  сопровождается уменьшением площади поперечного сечения.



**Рисунок 5** – Схематическое изображение сорбции мономера на поверхности сферических и асферических мицелл

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. Поэтому количество адсорбированного мономера может быть

максимальным от теоретически возможного, так как пространственные ограничения отсутствуют. Количество адсорбированного мономера на мицеллах асферической формы может оказаться меньше. Наличие четвертичного атома азота с тремя метильными заместителями и, как следствие, большой объем иона мономера может помешать эффективному взаимодействию мономер-ПАВ из-за стерических ограничений.

Исходя из выше изложенного, логично предположить, 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 представляется перспективным изучить закономерности матричной полимеризации в растворах ДДСН, в которых мицеллы ПАВ имеют асферическую форму (эллипсоиды). Существованию мицелл этой формы отвечает концентрационный интервал ПАВ больше  $KKM_2$ , но меньше  $KKM_3$ .

Для нахождения оптимальных концентраций ДДСН необходимо определить границы существования различных форм мицелл. Как показывают данные, приведенные в таблице 1, при 60 °С область концентраций ДДСН, соответствующая существованию сфероидов (эллипсоидов) составляет от 14 до 93 мМ. Совершенно неожиданным оказалось, что для проведения полимеризации в этих условиях требуется ДДСН, содержащий со-ПАВ – ДДС. Так как в чистом ДДСН инициатор взаимодействует с ПАВ и формирует осадок, нерастворимый в воде, вплоть до концентрации ДДСН 55-60 мМ. По-видимому, ДДС формирует с ДДСН смешанные мицеллы и включение в состав мицелл молекул ДДС оказывает влияние на ее приповерхностный слой, стабильность, эффективный заряд, создавая тем самым условия для локализации инициатора на ее поверхности.

**Таблица 1** – Критическая концентрации мицеллообразования в системах ДДСН, ДДСН-ДДС и ДДСН-ДДС-М

| Система           | $KKM_1$                                                      | $KKM_2$                                   | $KKM_3$           |
|-------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------|
| ДДСН, 25°С        | 8,3 <sup>с</sup>                                             | 70 <sup>с</sup>                           | 150 <sup>с</sup>  |
| ДДСН-ДДС, 25°С    | 4,4 <sup>б</sup>                                             | 55 <sup>б</sup>                           | 110 <sup>б</sup>  |
| ДДСН-ДДС-М, 25 °С | 1 <sup>а</sup><br>0,61-0,94 <sup>б</sup><br>1,5 <sup>в</sup> | 6,9-9,6 <sup>б</sup><br>9-12 <sup>в</sup> | 44,4 <sup>г</sup> |
| ДДСН-ДДС-М, 60 °С | 0,64-1 <sup>б</sup>                                          | 8,7-14,4 <sup>б</sup>                     | 93 <sup>г</sup>   |

Примечание: а-тензометрия, б-кондуктометрия, в-солюбилизация, г-вискозиметрия, с-литературные данные.

Из данных представленных в таблице 2 видно, что характеристическая вязкость полиэлектролитов, полученных матричной полимеризацией существенно больше, чем характеристическая вязкость полиэлектролитов, полученных свободнорадикальной полимеризаций.

**Таблица 2** – Молекулярно-массовые характеристики полиэлектролитов, полученных в «разбавленных» растворах ДДСН

| [M],<br>ммоль/л | Гомополимеризация | [M]/ [ПАВ] | Матричная<br>полимеризация |
|-----------------|-------------------|------------|----------------------------|
|                 | $[\eta]$ , дл/г   |            | $[\eta]$ , дл/г            |
| 15              | -                 | 1          | 1,65                       |
| 30              | 0,39              | 1          | 2,08                       |
| 50              | 0,49              | 1          | 1,97                       |
| 70              | 0,77              | 1          | 2,05                       |

Данные, приведенные в таблице 3 показывают, что синтезированные ПЭ имеют высокую ММ, которая составляет  $(2,0-3,8) \cdot 10^6$ . Второй вириальный коэффициент ( $A_2$ ) положителен, что свидетельствует о том, что используемый растворитель является термодинамически хорошим.

**Таблица 3** – Влияние концентрации мономера при  $[M]/[ПАВ] = 1$  на молекулярно-массовые характеристики синтезированных ПЭ\*

| [M],<br>мМ | [ПАВ],<br>мМ | $M_w \cdot 10^{-6}$ | $R_g$ ,<br>нм | $A_2 \cdot 10^4$ ,<br>$\text{см}^3 \cdot \text{моль} \cdot \text{г}^{-2}$ | $R_h$ ,<br>нм | $(D_z)_0 \cdot 10^8$ ,<br>$\text{см}^2/\text{с}$ | $R_g/R_h$ | $\alpha$ | a    | $l_K^{\text{эл}}$ |
|------------|--------------|---------------------|---------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------|-----------|----------|------|-------------------|
| 30         | 30           | 2,0                 | 85            | 2,7                                                                       | 35            | 7,00                                             | 2,43      | 2,09     | 0,77 | 24                |
| 50         | 50           | 3,8                 | 98            | 1,5                                                                       | 34            | 7,22                                             | 2,88      | 2,26     | 0,77 | 17                |
| 70         | 70           | 3,8                 | 92            | 1,1                                                                       | 33            | 7,36                                             | 2,79      | 1,79     | 0,75 | 15                |

\* - 0.5M NaNO<sub>3</sub>, 25 °С.

В таблице 3 также представлены значения отношения среднеквадратичного радиуса инерции к гидродинамическому радиусу макромолекул. Оценка этого отношения является одной из возможных характеристик формы макромолекул в растворе. Из теории следует, что отношение  $R_g/R_h$  больше 2 может указывать на то, что макромолекулы имеют в растворе не форму клубка, а форму вытянутого стержня. Используя известное соотношение, связывающее  $A_2$  с характеристической вязкостью раствора ( $[\eta]$ ) можно оценить значения коэффициента набухания клубков ( $\alpha$ ), которые, в свою очередь, позволяют оценить значения показателя степени при ММ в уравнении Марка-Куна-Хаувинка ( $a$ ) по соотношению:

$$\ln \left[ 1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} * (\alpha^2 - 1) \right] = \frac{27 * \Phi}{\sqrt{32} * \pi * N_a} * \frac{M * A_2}{[\eta]}, \quad a = \frac{4 * \alpha^2 - 3}{5 * \alpha^2 - 3} \quad l_k^{\text{эл}} = \frac{6R_g^2}{L}$$

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

L контурная длина цепи.

Рассчитанные значения  $\alpha$  и  $a$  также представлены в таблице. Их сопоставление показывает, что макромолекулы исследуемых ПЭ представляют собой гибкие сильно набухшие клубки. Поскольку значения  $A_2$  достаточно малы и близки к нулю, то можно

предположить, что вклад объемных взаимодействий по сравнению с электростатическими, в этом случае, оказывается не существенным. В силу чего определяющее влияние на размер макромолекул оказывает электростатическое отталкивание ионизированных звеньев макромолекулярных цепей. В этом случае можно оценить величину электростатического сегмента Куна. Для синтезированных полиэлектролитов значения электростатического сегмента Куна также представлены в таблице 3. Из этих данных следует, что для образца ПЭ, полученного при концентрации 30 мМ, электростатический сегмент Куна составляет 24 нм. Заметное уменьшение электростатического сегмента Куна с ростом начальной концентрации мономера связано, скорее всего, с ростом ММ, что приводит к тому, что макромолекулярные цепи становятся более гибкими.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что полиэлектролиты, синтезированные на сферических мицеллах являются высокомолекулярными и их ММ в 1,3 – 2,5 раза выше, чем ММ полиэлектролитов, полученных полимеризацией на цилиндрических мицеллах (100 – 300 мМ ДДСН). Приведенные данные полностью подтверждают наше предположение о том, что форма и поверхность мицелл существенным образом влияют на молекулярную массу образующихся полиэлектролитов.

### **3 Влияние бура-фосфатного буферного раствора на молекулярно-массовые характеристики получаемых полиэлектролитов**

Вторым возможным способом увеличения молекулярной массы получаемых полиэлектролитов на мицеллах ПАВ является увеличения размера мицелл (матриц). Известно, что на размер мицелл оказывает существенное влияние фоновые электролиты. Для изменения размера мицелл в работе был использован бура-фосфатный буферный раствор, который позволяет варьировать рН реакционной среды от 5,8 до 9,2 при постоянной ионной силе. Выбор бура-фосфатного буферного раствора был также связан с необходимостью изменения локализации инициатора. Электролиты, составляющие буферный раствор могут оказать существенное влияние на мицеллообразование ДДСН и на его взаимодействие с мономером. Данные, представленные в таблице 4, показывают, что ККМ ПАВ, в буферном растворе резко уменьшается по сравнению с ККМ ПАВ в воде. Введение мономера мало сказывается на ККМ ДДС в буферном растворе. Однако Точка Крафта, которая характеризует нижний температурный предел мицеллообразования ионных ПАВ, у данных систем отличается. В воде она составляет 18 °С, тогда как в буферном растворе она возрастает

до 40 °С, а при добавлении мономера она понижается до 32 °С, что свидетельствует о взаимодействии мономера с мицеллами ПАВ.

**Таблица 4** – ККМ, точка Крафта ДДСН в воде и в буро-фосфатном буферном растворе (pH=7)

| Система            | ККМ <sub>1</sub> , ммоль/л | Точка Крафта, °С |
|--------------------|----------------------------|------------------|
| ДДСН, 25°С         | 8,3                        | 15-18            |
| ДДСН-Буфер, 40°С   | 0,9-2                      | 38-40            |
| ДДСН-Буфер-М, 40°С | 0,84-2                     | 30-32            |

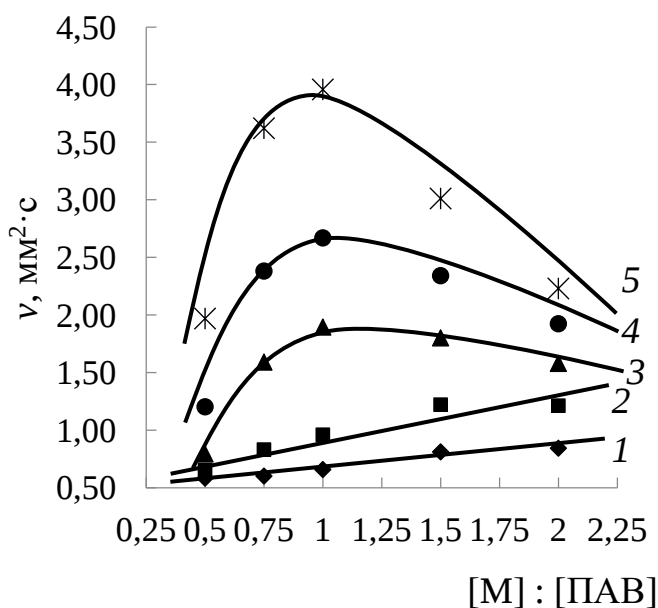
Таким образом, можно сделать вывод, что буферный раствор не препятствует взаимодействию мономера с мицеллами ПАВ, хотя, возможно, это взаимодействие выражено слабее, чем в воде.

В таблице 5 представлены основные молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров. Из данных, представленных в таблице видно, что в случае полимеризации в отсутствие ДДСН замена воды на буферный раствор мало сказывается на ММ ПЭ. В зависимости от концентрации мономера ММ ПЭ варьируется от 1 до 2 млн. В тоже время, ММ ПЭ, полученных МП в буфере значительно выше. В таблице 5 также представлены данные динамического светорассеяния и значения отношения  $R_g/R_h$ . Для большинства ПЭ, полученных в буферном растворе это отношение оказывается больше 2, также как и в случае ПЭ, полученных в воде на сфероидных мицеллах.

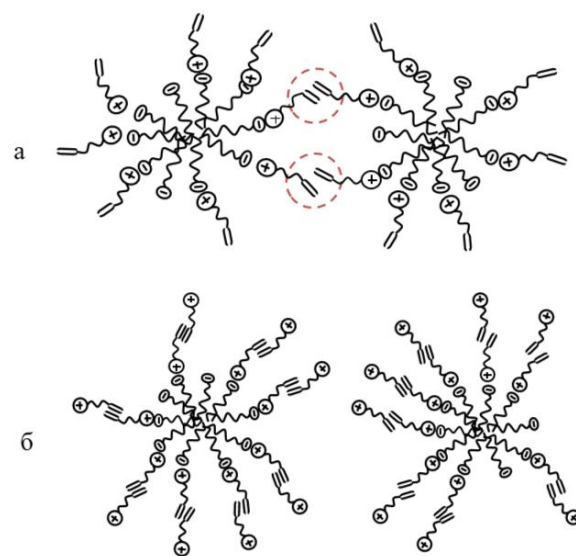
**Таблица 5** – Среднемассовая молекулярная масса полиэлектролитов, полученных в воде и в буро-фосфатном буферном растворе (pH=7)

| [M],<br>мМ                        | [ДДСН],<br>мМ | $\frac{[M]}{[ПАВ]}$ | $M_w \cdot 10^{-6}$ | $R_g$ ,<br>нМ | $A_2 \cdot 10^4$ ,<br>$см^3 \cdot МОЛЬ \cdot Г^{-2}$ | $R_h$ ,<br>нМ | $(D_z)_0 \cdot 10^8$ ,<br>$см^2/с$ | $R_g/R_h$ |
|-----------------------------------|---------------|---------------------|---------------------|---------------|------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------|-----------|
| Полимеризация в буферном растворе |               |                     |                     |               |                                                      |               |                                    |           |
| 100                               | 0             | -                   | 1,32                | 51            | 1,32                                                 | 36            | 6,86                               | 1,4       |
| 150                               |               |                     | 2,15                | 73            | 1,74                                                 | 33            | 7,31                               | 2,2       |
| 200                               |               |                     | 2,18                | 69            | 1,52                                                 | 30            | 8,31                               | 2,3       |
| 250                               |               |                     | 2,89                | 87            | 1,49                                                 | 39            | 6,26                               | 2,2       |
| 300                               |               |                     | 2,19                | 76            | 1,34                                                 | 35            | 7,01                               | 2,2       |
| 100                               | 100           | 1                   | 2,69                | 91            | 1,51                                                 | 36            | 6,38                               | 2,5       |
| 150                               | 150           |                     | 2,91                | 100           | 2,16                                                 | 38            | 6,36                               | 2,6       |
| 200                               | 200           |                     | 3,17                | 106           | 1,20                                                 | 42            | 5,79                               | 2,5       |
| 250                               | 250           |                     | 5,46                | 135           | 1,15                                                 | 45            | 5,37                               | 3,0       |
| 300                               | 300           |                     | 5,92                | 140           | 1,27                                                 | 48            | 5,08                               | 2,9       |
| Полимеризация в воде              |               |                     |                     |               |                                                      |               |                                    |           |
| 100                               | 0             | 0 <sup>[1]</sup>    | 1,30                | -             | -                                                    | -             | -                                  | -         |
| 200                               | 0             |                     | 1,80                | -             | -                                                    | -             | -                                  | -         |
| 300                               | 0             |                     | 2,10                | -             | -                                                    | -             | -                                  | -         |
| 100                               | 100           | 1 <sup>[1]</sup>    | 0,90                | 55            | 1,58                                                 | 30            | 8,3                                | 1,8       |
| 200                               | 200           |                     | 1,20                | 61            | -                                                    | 31            | 7,8                                | 2,0       |
| 300                               | 300           |                     | 1,40                | 86            | 2,61                                                 | 41            | 6,0                                | 2,1       |

Можно полагать, что рост ММ обусловлен, как увеличением размеров мицелл ПАВ под действием буфера, так и особенностями процесса полимеризации из-за локализации инициатора при  $pH=7$ . Обращают на себя внимание, особенно высокие значения молекулярной массы при концентрациях мономера 250 и 300 мМ. Они более, чем на 60 % выше, чем можно было бы ожидать, предполагая линейный рост этой величины с увеличением концентрации мономера. Для объяснения резкого роста молекулярной массы полиэлектролитов в буферном растворе обратимся к данным кинематической вязкости растворов  $[M]/[ПАВ]$  (рисунок 6). Из данных представленных на рисунке 6 видно, что, начиная с концентрации ДДСН 0,2 М, зависимости приобретают экстремальный характер с максимумом, отвечающим эквимольному соотношению  $[M]/[ПАВ]$ . Дальнейшее увеличение содержания мономера приводит к резкому уменьшению вязкости, несмотря на все возрастающую концентрацию мономера. Мы полагаем, что рост вязкости при введении мономера в мицеллярные растворы ПАВ при  $[M]/[ПАВ] \leq 1$  связан с формированием агрегатов и/или сетки мицелл с узлами, образующимися за счет взаимодействия двойных связей между молекулами мономера, связанного с другими мицеллами (рисунок 7а). Возрастание содержания мономера в смесях сверх эквимольного, связывание избыточного количества мономера и, таким образом, перезарядка мицелл (рисунок 7б), могут быть причиной обратного процесса – разрушения агрегатов и/или сетки, приводящего к уменьшению вязкости.



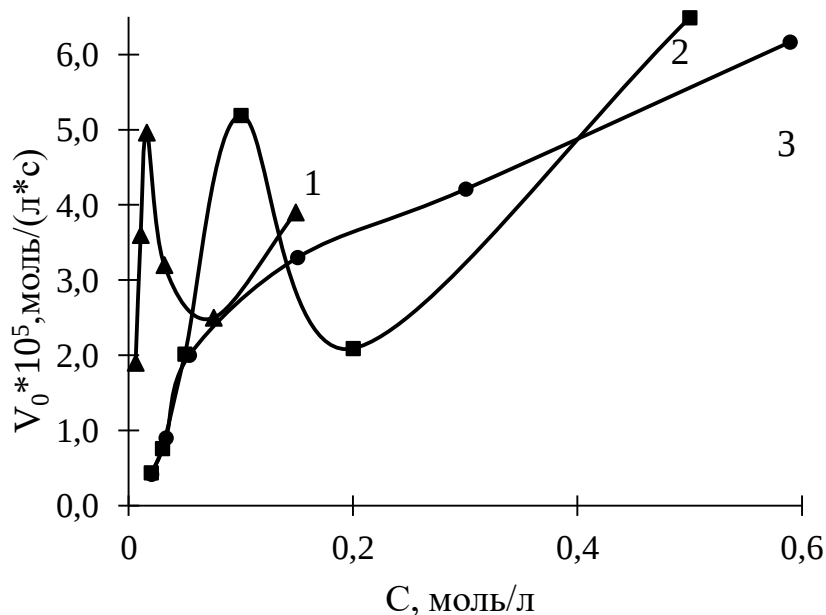
**Рисунок 6** - Зависимость кинематической вязкости растворов мономер/ПАВ в буферном растворе от мольного соотношения  $[M]/[ПАВ]$ . [ДДСН], мМ: 1 – 100, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 250, 5 – 300



**Рисунок 7** - Схематическое изображение формирования сетки зацеплений в мицеллярных растворах ДДСН, содержащих мономер, из-за ассоциации мономера по двойным связям (а) и разрушение этих ассоциатов из-за перезарядки мицелл с введением мольного избытка мономера (б)

#### 4 Влияние локализации инициатора на кинетику матричной полимеризации на мицеллах ПАВ

Методом спектроскопии ЯМР изучены кинетические особенности радикальной полимеризации мономера в воде и в бора-фосфатном буферном растворе, как в отсутствие, так и в присутствии ДДСН. На рисунке 8 представлены концентрационные зависимости начальной скорости полимеризации мономера в воде и в буферном растворе в присутствии мицелл ДДСН. Зависимости скорости полимеризации на мицеллах ДДСН от начальной концентрации мономера (мольного соотношения Мономер/ДДСН) имеет ярко выраженный экстремальный характер с максимумом в точке эквимольного соотношения компонентов, при концентрациях 16мМ и 100мМ (зависимости 1 и 2). В воде при 150мМ зависимость не имеет экстремума (зависимость 3). Можно полагать, что наблюдаемые различия связаны с разными начальными условиями полимеризации, а именно с формой мицеллы. ККМ<sub>3</sub> для исследуемой системы составляет 107-108 мМ и 115-124 мМ в воде и в буфере, соответственно. Выше этих концентраций мицеллы становятся цилиндрическими. ККМ<sub>2</sub> составляют 12 мМ и 20 мМ в воде и в буфере, соответственно.



**Рисунок 8** – Концентрационная зависимость начальной скорости полимеризации мономера в присутствии ДДСН, в воде (1, 3) в буфере (2), [I] = 0,5 мМ, t = 60°C. [ДДСН], мМ: 1 – 16, 2 – 100, [ДДС] = 150

Обращаясь к данным рисунка 8, становится понятным, что зависимости 1 и 2 соответствуют случаю полимеризации на сфероидных мицеллах, а зависимость 3 – полимеризации на цилиндрических мицеллах. На сфероидных мицеллах, из-за плотности упаковки ионов, создаются условия для максимальной адсорбции мономера в первом слое, и сформировавшиеся ассоциаты

не будут иметь избыточного положительного заряда или он будет минимальным.

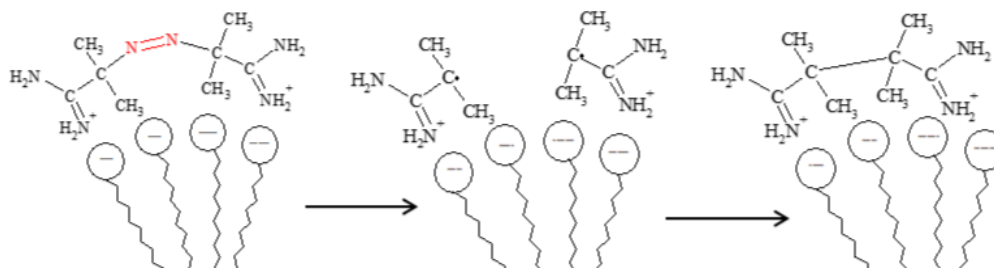
В этом случае возможна передача цепи за счет столкновения этих ассоциатов. В результате, скорость полимеризации будет максимально высокой (зависимости 1 и 2 на рисунке 8 в точке эквимольного соотношения). Введение избытка мономера будет

способствовать появлению избыточного положительного заряда на ассоциатах мономер/ПАВ и их отталкиванию, что и отражается в уменьшении скорости полимеризации. Из-за более плотной упаковки ионов ПАВ в цилиндрических мицеллах, количество адсорбированного мономера на мицелле (в первом слое) может быть меньше. Однако, исследуемый мономер способен ассоциировать, поэтому он формирует второй адсорбционный слой и сообщать сформировавшимся ассоциатам избыточный положительный заряд. В результате, сформировавшиеся ассоциаты будут отталкиваться друг от друга, а передача растущей цепи на другую мицеллу будет затруднена. Поэтому, при концентрации ДДСН 150 мМ зависимость кинематической вязкости не имеет экстремума.

Полученные экспериментальные данные по кинетике полимеризации, позволяют рассчитать порядки реакции полимеризации по инициатору,  $n_i$ , и мономеру,  $n_m$ , а также энергию активации процесса полимеризации,  $E_a$ , (таблица 6). Анализируя данные, представленные в таблице 6, можно отметить, что кинетические параметры полимеризации в буферном растворе сильно отличаются от кинетических параметров полимеризации в воде. Мы полагаем, что выявленные различия связаны с особенностями полимеризации ионогенных мономеров, и с влиянием буфера на этот процесс. При полимеризации в воде, т.е. в кислой среде порядок реакции по мономеру составляет 1,52. В случае ионогенных мономеров, повышенный порядок реакции по мономеру связывают с его ассоциированием. Мы полагаем, что в нашем случае, значение этого параметра, а также уменьшение энергии активации процесса в 2,2 раза, полностью подтверждает то, что мономер сорбируется на мицеллах. Порядок реакции по инициатору составляет 0,29. Понижение порядка реакции по инициатору обычно связывают с обрывом на первичных радикалах, процесс схематично представлен на рисунке 9.

**Таблица 6** – Кинетические параметры полимеризации М в воде (pH=4), в мицеллярных растворах ДДСН и в бура-фосфатном буферном растворе (pH=7)

| Кинетический параметр | Гомополимеризация |                            | Матричная полимеризация |                            |
|-----------------------|-------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
|                       | в воде (pH=4)     | в буферном растворе (pH=7) | в воде (pH=4)           | в буферном растворе (pH=7) |
| $n_m$                 | 1,00              | 1,22                       | 1,53                    | 1,21                       |
| $n_i$                 | 0,5               | 0,39                       | 0,29                    | 0,43                       |
| $E_a$ , кДж/(моль)    | 96                | 66                         | 43                      | 62                         |



**Рисунок 9** – Схематическое изображение обрыва на первичных радикалах на мицелле ДДСН при полимеризации в воде (pH=4).

Действительно, в кислой среде инициатор прочно связан электростатически с поверхностью мицелл из-за наличия двух зарядов. В этом случае, при его распаде диффузия первичных радикалов может быть затруднена и будет наблюдаться эффект, подобный эффекту клетки, что и приводит к обрыву на первичных радикалах. При полимеризации в буферном растворе порядки реакции и энергия активации изменяются и стремятся к значениям при полимеризации в отсутствие ПАВ, но все же немного отличаются. Однако схожие значения кинетических параметров не свидетельствует о том, что полимеризация не носит матричный характер. Подтверждением этому являются значения молекулярной массы ПЭ полученных МП в буфере, которая в 2-3 раза выше, чем для гомополимеров.

Гидролиз инициатора в нейтральной среде приводит к тому, что инициатор существует в растворе в виде однозарядного иона, поэтому его взаимодействие с ДДСН будет несколько слабее, чем в кислой среде. Это, в свою очередь, позволит нивелировать «эффект клетки», возможность обрыва на первичных радикалах уменьшается и, по-видимому, классический бимолекулярный обрыв становится более вероятным, о чем свидетельствует порядок по инициатору, стремящийся к 0,5 ( $n_1 = 0,43$ , таблица 6). Уменьшение порядка по мономеру с 1,52 до 1,21 следует, по-видимому, соотносить с тем, что мицеллы ДДСН в буферном растворе имеют большие размеры, чем в воде, что влияет на локальную концентрацию мономера в ассоциатах мономер/ПАВ.

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

Оценка полидисперсности проводилась по данным статического светорассеяния. Для этого использовали подход, предложенный Yang<sup>3</sup>. Для всех образцов строились обращенные диаграммы Зимма в координатах  $Kc/(R_0 \sin^2(\theta/2)) = f(1/\sin^2(\theta/2))$ . При этом

<sup>3</sup> 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.

графики строились отдельно для больших ( $\theta > 90$ ) и малых ( $\theta < 90$ ) углов. Из графика для малых углов определяли 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. Определенные таким образом коэффициенты полидисперсности синтезированных полиэлектролитов представлены в таблице 7. Для сравнения в таблице также представлены данные для ПЭ, полученных свободнорадикальной полимеризацией в отсутствие ДДСН. Из данных, представленных в таблице видно, полидисперсность ПЭ, полученных матричной полимеризацией меньше и варьируется в интервале от 1,48 до 2,33. Можно также отметить, что в случае полимеризации в воде (полимеризация на сфероидных мицеллах) полидисперсность ПЭ увеличивается с ростом начальной концентрации мономера. Полидисперсность ПЭ, полученных в буферном растворе, в меньшей степени зависит от начальной концентрации мономера.

**Таблица 7** – Коэффициенты полидисперсности полиэлектролитов, полученных полимеризацией в мицеллярных растворах ДДС

| [ДДСН],<br>ммоль/л | [M],<br>ммоль/л | $M_w/M_n$ | Примечание                    |
|--------------------|-----------------|-----------|-------------------------------|
| 0                  | 500             | 3,00      | [ <sup>4</sup> ]              |
|                    | 1600            | 4,30      |                               |
| 30                 | 30              | 1,48      | Данные<br>настоящей<br>работы |
| 50                 | 50              | 1,76      |                               |
| 70                 | 70              | 2,33      |                               |
| 100                | 100             | 1,52      |                               |
| 200                | 200             | 1,96      |                               |
| 300                | 300             | 1,59      |                               |

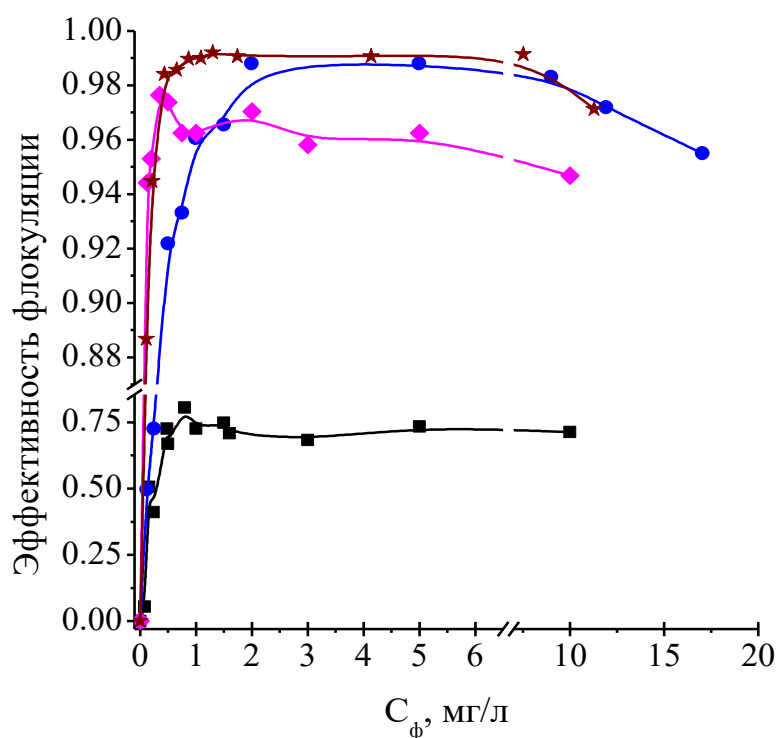
Независимо от способа получения ПЭ (в воде или в буферном растворе) полидисперсность синтезированных ПЭ ниже, чем полидисперсность ПЭ, полученных свободнорадикальной полимеризацией в отсутствие ПАВ.

## 6 Применение комплексов полиэлектролит – ПАВ

Непосредственным продуктом полимеризации ионогенных мономеров на мицеллах ПАВ являются комплексы полиэлектролит – ПАВ. Их потенциальное практическое применение связано с сорбционной способностью внутримолекулярной мицеллярной фазы. Поэтому они могут найти применение в качестве сорбентов. Второе направление практического применения связано с использованием полиэлектролитов, выделенных из комплексов. Традиционно полиэлектролиты находят свое применение в качестве флокулянтов. На рисунке 10 представлены

<sup>4</sup> Шулевич Ю.В. Матричная полимеризация ионных мономеров на мицеллах противоположно заряженных ПАВ: синтез, структура и свойства продуктов: Дисс. ... докт. хим. наук / Шулевич Ю.В. – Волгоград, 2016. – 229 с.

результаты изучения эффективности флокуляции синтезированных полиэлектролитов и проведено их сравнение с коммерчески доступными флокулянтами Praestol-650 (Германия) и Росфлок-99М (Россия). Из данных, представленных на рисунке видно, что, синтезированный полиэлектролит (ПЭ МП) проявляет лучшую флокулирующую способность, при концентрации 1 мг/л. В то время как при использовании Praestol-650 сопоставимые значения приведенной мутности достигаются при концентрации 1 – 1,5 мг/л. Росфлок – 99 М в условиях эксперимента оказывается наименее эффективным.

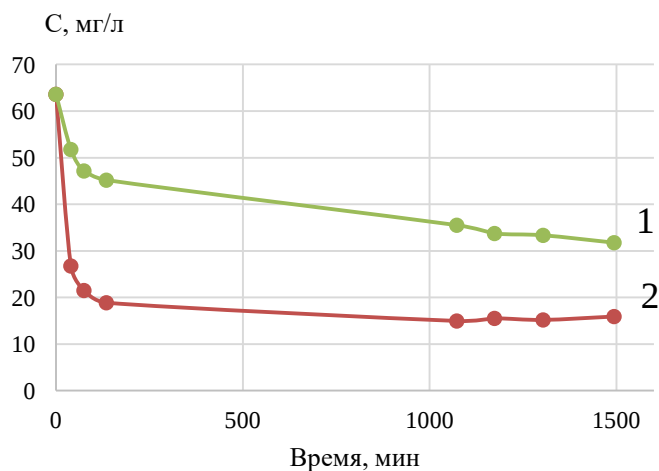


**Рисунок 10** – Зависимость эффективности флокуляции суспензии каолина от концентрации добавленного флокулянта. **1** – Росфлок -99М, **2** – ПЭ, полученный в отсутствие ПАВ, **3** – ПЭ, полученный в присутствии ПАВ, **4** – Praestol-650

В таблице 8 представлены гранулометрические характеристики суспензии каолина в присутствии исследуемых флокулянтов. Из данных представленных в таблице видно, что использование полиэлектролита, синтезированного в работе позволяет получить наиболее крупные флокулы с меньшей полидисперсностью по размерам по сравнению с Praestol-650.

**Таблица 8**– Гранулометрические характеристики суспензии каолина в присутствии флокулянтов

| Флокулянт                                | Концентрация флокулянта, $C_f$ , мг/л | Среднечисленный радиус частиц, $R(n)$ , мкм | Коэффициент полидисперсности частиц, $K_p$ | Степень агрегирования, $\alpha_s$ |
|------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------|
| -                                        | -                                     | 10,7                                        | 0,6                                        | 1,0                               |
| полиэлектролит, синтезированный в работе | 0,1                                   | 21,5                                        | 0,7                                        | 2,0                               |
|                                          | 0,4                                   | 27,4                                        | 0,8                                        | 2,1                               |
|                                          | 1,2                                   | 54,0                                        | 0,6                                        | 5,0                               |
|                                          | 6,5                                   | 35,3                                        | 0,6                                        | 3,3                               |
| Praestol-650                             | 1                                     | 25,0                                        | 0,05                                       | 1,9                               |



**Рисунок 11** – Зависимость концентрации фенола в растворе от времени сорбции. Концентрация комплекса: 1 - 0,017 г/мл; 2 - 0,039 г/мл

фенола в воде от времени. Видно, что примерно через два часа, концентрация фенола в воде практически перестает изменяться, что свидетельствует о достижении максимальной сорбционной емкости, которая закономерно зависит от концентрации сорбента в воде.

**Таблица 9** – Сорбционная емкость различных сорбентов по отношению к раствору фенола

| Система                             | S, мг/г |
|-------------------------------------|---------|
| Уголь активированный                | 0,94    |
| ПКК                                 | 1,10    |
| Силикагель (Silica 60, 0.063-0.2mm) | 0,00    |
| Celite Hyflo Supercel               | 0,00    |

В таблице 9 представлены значения сорбционной емкости комплекса в сравнении с известными сорбентами. Видно, что комплекс немного превосходит по своей сорбционной емкости такой известный сорбент, как активированный уголь.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной диссертационной работе с целью дальнейшего развития направления, связанного с матричной полимеризацией ионогенных мономеров в мицеллярных растворах противоположно заряженных ПАВ, проведено исследование по полимеризации триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата на мицеллах ДДСН. Основной задачей исследования было увеличить молекулярную массу ПЭ, сохранив при этом пониженный коэффициент полидисперсности.

Необходимо более подробное кинетическое исследование процесса полимеризации с целью полного выяснения механизма полимеризации и установления его взаимосвязи с формой мицеллы и локализацией инициатора. Представляется целесообразным также осуществить трудоемкий эксперимент по фракционированию ПЭ для получения узкодисперсных фракций синтезированных ПЭ и их использования в качестве

Сорбционную способность в диссертационной работе оценивали по сорбции фенола из воды. Наличие характерной полосы поглощения при 270 нм позволяет оценить концентрацию фенола до и после сорбции спектрофотометрическим методом. На рисунке 11 представлены зависимости концентрации

стандартов для гель-проникающей хроматографии, что даст возможность определить точные значения коэффициентов полидисперсности.

По выполненной диссертационной работе можно сделать следующие выводы:

1. Впервые изучена полимеризация триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата, в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия, содержащих добавки органической или неорганической природы в присутствии инициатора 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида (V-50), и показано, что продукты эквимольной полимеризации представляют собой комплексы полиэлектrolит– ПАВ, а ПЭ, выделенные из этих комплексов характеризуются высокой молекулярной массой, пониженным коэффициентом полидисперсности, а также проявляют высокую сорбционную и флокулирующую способности.

2. Проведена полимеризация на мицеллах ПАВ, содержащих додециловый спирт в качестве органической добавки, в концентрационном интервале, отвечающим существованию мицелл сферической и/или сфероидной форм и показано, что полимеризация в этих условиях приводит к увеличению молекулярной массы получаемого ПЭ за счет реализации более эффективного взаимодействия мономер – ПАВ из-за изменения поверхности мицеллы.

3. Проведена полимеризация на мицеллах ПАВ в буферном растворе в концентрационном интервале, отвечающим существованию мицелл цилиндрической формы и показано, что введение низкомолекулярных электролитов приводит к увеличению молекулярной массы получаемого ПЭ за счет влияния на размер мицелл ПАВ.

4. Изучена кинетика полимеризации в воде и в буферном растворе, как в отсутствие, так и в присутствии ПАВ и показано, что изменение рН среды меняет локализацию инициатора в матричной полимеризации что приводит к увеличению молекулярной массы получаемого ПЭ.

5. Изучены молекулярно-массовые характеристики и проведена косвенная оценка полидисперсности синтезированных ПЭ и показано, что коэффициент полидисперсности составляет 1,3 – 1,6, что примерно в 3 раза меньше, чем полидисперсность ПЭ, полученных свободнорадикальной полимеризацией.

6. Изучена сорбционная емкость стехиометричных комплексов ПЭ-ПАВ, являющихся продуктом полимеризации, и показано, что комплексы проявляют высокую сорбционную способность, поглощая органические примеси из воды.

7. Изучена флокулирующая способность ПЭ, выделенных из комплексов, и показано, что они проявляют высокую флокулирующую способность и превосходят коммерчески доступные флокулянты.

## Содержание диссертации изложено в следующих публикациях

### *Статьи в научных журналах, включенных в международные базы*

1. Матричная полимеризация триметил[метакрилоилоксиэтил]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.
2. Влияние буферного раствора на матричную полимеризацию триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата на мицеллах поверхностно-активных веществ: молекулярно-массовые характеристики полиэлектролитов / Ю.В. Шулевич, Д.С. Быков, Е.Г. Духанина, С.С. Дрябина, А.В. Навроцкий, И.А. Новаков // Высокомолекулярные соединения. Серия Б – Химия полимеров. - 2025. - Т. 67, № 1. – С. 22-32.
3. Влияние буферного раствора на матричную полимеризацию триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата на мицеллах поверхностно-активных веществ: кинетические особенности полимеризации / Ю.В. Шулевич, Д.С. Быков, Е.Г. Духанина, М.А. Вовк, А.В. Навроцкий, И.А. Новаков // Высокомолекулярные соединения. Серия Б – Химия полимеров. - 2025. - Т. 67, № 1. С. 13-21
4. 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 // Известия высших учебных заведений, серия «Химия и химическая технология» 2025. - Т. 68, № 7. – С. 114-124.

### *Статьи в изданиях, включенных в перечень ВАК РФ*

5. Влияние ионогенного мономера на мицеллообразование додецилсульфата натрия в буро-фосфатном буферном растворе / Д.С. Быков, Ю.В. Шулевич, Е.Г. Духанина, С.С. Дрябина, А.В. Навроцкий, И.А. Новаков // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2022. - № 12 (271). - С. 105-112.
6. Влияние триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата на поверхностную активность додецилсульфата натрия / Е.Г. Духанина, С.С. Дрябина, Д.С. Быков, Ж.Н. Малышева, Ю.В. Шулевич, И.А. Новаков // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2022. - № 12 (271). - С. 98-105.
7. Влияние буферного раствора на свойства полиэлектролитов, полученных полимеризацией триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата на мицеллах додецилсульфата натрия / Д.С. Быков, Ю.В. Шулевич, Е.Г. Духанина, А.В. Навроцкий, И.А. Новаков // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2023. - № 5 (276). - С. 76-84.
8. Матричная полимеризация триметил[метакрилоксиэтил]аммоний метилсульфата на мицеллах додецилсульфата натрия в разбавленных растворах / Д.С. Быков, Ю.В. Шулевич, Т.П. Богданова, Е.Г. Духанина, А.В. Навроцкий, И.А. Новаков // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2024. - № 12 (295). - С. 136-144.

Подписано в печать \_\_\_\_\_ 2025 г. Заказ № \_\_\_\_ . Тираж 100 экз. Усл. печ. л. 1.0

Формат 60 x 84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Типография ИУНЛ

Волгоградского государственного технического университета.

400005, г. Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28, корп. №7.