

На правах рукописи

ЩЕРБИНИНА Татьяна Михайловна

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
N-АЛКИЛАММОНИЙ 2-АКРИЛАМИДО-2-
МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТОВ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ И
НЕМИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2013

**Работа выполнена на кафедре химии высокомолекулярных соединений
Химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета**

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Билибин Александр Юрьевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Носков Борис Анатольевич
Санкт-Петербургский Государственный Университет

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Шевченко Наталья Николаевна
Институт высокомолекулярных соединений РАН

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский государственный технологический
университет растительных полимеров

Защита состоится «...» 2013 г. в часов на заседании диссертационного
совета Д 212.232.28 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата
химических наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу:
199004 Санкт-Петербург, Средний пр., д. 41/43, ауд. БХА.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке им. А. М. Горького Санкт-
Петербургского государственного университета (199034, г. Санкт-Петербург,
Университетская наб., д. 7/9)

Автореферат разослан «___».....2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

/А. Ф. Хлебников/

Актуальность темы.

Актуальность темы определяется фундаментальными и прикладными проблемами, решаемыми в работе – исследование структурообразования новых поверхностно-активных мономеров с полимеризуемым противоионом, особенностей их полимеризации и свойств образующихся полимеров. Полимеризация в мицеллярных растворах ионных ПАВ с полимеризуемыми группами является объектом исследования многих научных групп с момента первого сообщения Фридмана о получении поверхностно-активного соединения, способного к полимеризации, в 1958 году, но множество вопросов в этой области остаются не решенными.

В большинстве работ по изучению полимеризации мицеллообразующих мономеров рассмотрены случаи, когда гидрофобная, полярная и полимеризуемая части структуры ПАВ находятся в одной молекуле и связаны ковалентно. Соединения, в которых полимеризуемая группа связана с поверхностно-активной частью молекулы ПАВ ионной связью, представляют особый тип мицеллообразующих мономеров (мономеры с полимеризуемым противоионом). В результате полимеризации таких веществ получают полиэлектролит-коллоидные ионные комплексы, имеющие большой потенциал применения. Эти полимеры можно использовать для направленной доставки лекарств, получения сенсоров, сорбентов для хроматографии, флокулянтов для водоочистки, в мембранных технологиях и в других областях науки и техники. Все описанные в литературе мицеллообразующие мономеры с полимеризуемым противоионом представляют собой соли четвертичных или первичных аммониевых оснований и слабых непердельных карбоновых кислот.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния агрегации мономера, в котором полимеризуемая группа соединена с поверхностно-активной частью молекулы ионной связью, на его полимеризацию и на свойства получающегося в ходе такого процесса продукта.

Работа имеет выраженный междисциплинарный характер и находится на границе коллоидной химии и химии высокомолекулярных соединений. Она посвящена, с одной стороны, изучению особенностей полимеризации в структурно-организованных системах, а с другой – новому подходу к получению полиэлектролит-коллоидных комплексов и изучению их свойств. Оба направления активно развиваются в настоящее время.

Цель диссертации – синтез новых поверхностно-активных мономеров с полимеризуемой группой сильной органической кислоты в составе противоиона и полимеров на их основе; установление корреляции между химическим строением и характером агрегации мономеров в растворе, процессом их полимеризации и свойствами получаемых полимеров.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие **задачи**:

- дизайн химических структур и синтез новых мицеллообразующих мономеров с полимеризуемым противоионом;
- изучение агрегатообразования синтезированных мономеров в средах с различной диэлектрической проницаемостью – в воде и водно-органических смесях;
- полимеризация мономеров в условиях существования прямых мицелл (в воде и полярных водно-органических средах), обращенных мицелл (в неполярных средах) или в молекулярно-дисперсном растворе;
- исследование получаемых в ходе полимеризации полимеров, представляющих собой полиэлектролит-коллоидные комплексы.

Научная новизна.

- впервые получены новые поверхностно-активные мономеры на основе 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты;
- проведены сравнительные исследования агрегатообразования новых амфифильных мономеров в средах с различной диэлектрической проницаемостью;

- впервые проведено сравнение полимеризации полученных мономеров в прямых мицеллах, обращенных мицеллах и в молекулярно-дисперсном растворе и показано различие в свойствах полимеров, получаемых в разных условиях.

- впервые изучена мицеллярная осадительная полимеризация поверхностно-активных мономеров с полимеризуемым противоионом, протекающая с образованием продуктов с высокой степенью полимеризации.

Практическая значимость работы определяется возможностью создания на основе ее результатов новых полиэлектролит-коллоидных комплексов, которые потенциально могут быть использованы для получения сорбентов для хроматографии, сенсоров, мембран, нелинейно-оптических материалов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Характер ассоциации новых поверхностно-активных мономеров с полимеризуемым противоионом в средах различной полярности, определение условий существования прямых и обращенных мицелл и неассоциированных растворов;

2. Новый подход к получению стехиометрических полиэлектролит-коллоидных комплексов, основанный на осадительной полимеризации алкиламмоний 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатов в мицеллярном состоянии;

3. Зависимость конверсии, выхода и степени полимеризации полимеров, полученных в водно-диоксановых средах, от характера ассоциации мономеров в растворе (наличия и отсутствия мицелл, типа мицелл (прямые или обращенные));

4. Влияние химической структуры мономеров на процесс полимеризации и на свойства получаемых полиэлектролит-коллоидных комплексов.

Личный вклад автора состоит в участии в разработке стратегии и тактики выполнения работы, непосредственном получении экспериментальных данных, приведенных в диссертационной работе, в интерпретации полученных результатов и в формулировке выводов данной работы.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы представлялись на российских и международных конференциях и симпозиумах: 7-th International Symposium Molecular Mobility and Order in Polymer Systems (SPb, 6-10 June, 2011), I Всероссийский симпозиум по поверхностно-активным веществам “От коллоидных систем к нанохимии” (Казань, 28 июня -1 июля, 2011), IUPAC MMS-14 (Helsinki, 2011), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 25–30 сентября, 2011), VII Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием “Современные проблемы науки о полимерах” (Санкт-Петербург, 17- 20 октября, 2011), Третья Всероссийская школа-конференции для молодых ученых “Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты” (Москва, 23-28 октября, 2011), Первая Всероссийская Конференция по Жидким Кристаллам (Иваново, 17-21 сентября, 2012), Четвертая Всероссийская школа-конференции для молодых ученых “Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты” (Москва, 21-26 октября, 2012), European Polymer Congress (Pisa, 16-21 June, 2013), IV International Conference on Colloid chemistry and physicochemical Mechanics (IC-CCPCM 2013) (Moscow, 30 June - 5 July, 2013) и Второй Всероссийский симпозиум по ПАВ (Москва, 2-4 июля, 2013).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи, тезисы 19 докладов.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 162 страницах, содержит 49 рисунков, 14 таблиц и состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы, содержащего 132 наименования.

Основное содержание работы.

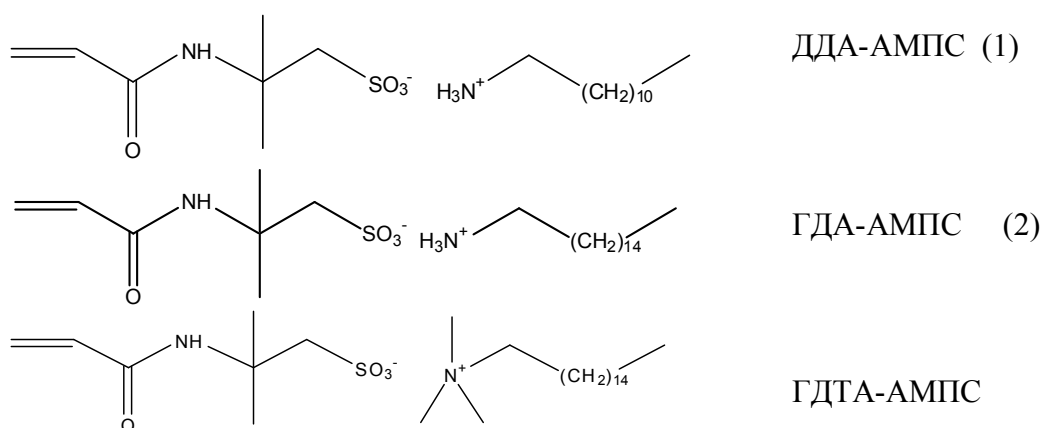
Во Введении обоснована актуальность темы исследований, отражены ее научная новизна и практическая значимость, сформулированы цель и задачи работы.

Литературный обзор содержит 2 основные части. Одна из них включает базовые сведения о ПАВ, методах исследования агрегатообразования, обсуждение полимеризации в мицеллярных растворах, обзор используемых поверхностно-активных мономеров. Вторая часть касается полиэлектролит-коллоидных комплексов (ПЭКК) – способов их получения, особенностей формирования их структуры и морфологии, а также их физико-химических свойств – растворимости и поведения в водных и органических средах и в конденсированном состоянии. Кроме того, в обзоре есть небольшой раздел, посвященный применению такого рода полимеров.

В главе Экспериментальная часть перечислены основные реагенты, изложены способы синтеза промежуточных соединений, мономеров и полимеров, описаны физико-химические методы исследования структуры и свойств полученных соединений.

В главе Обсуждение результатов представлены оригинальные результаты экспериментальных исследований по теме диссертации.

При конструировании химических структур мономеров в качестве полимеризуемого противоиона был выбран ион сильной органической кислоты: 2-акриламидо-2-метилпропансульфонат (АМПС) ион, а в качестве мицеллообразующих компонентов – набор катионов аммония – додециламмоний, гексадециламмоний, гексадецилтриметиламмоний:



Мономеры различаются длиной алкильного радикала (12 и 16 атомов углерода в цепи, ДДА-АМПС и ГДА-АМПС) что приводит к различиям в их гидрофильно-липофильном балансе. Мономеры 1 и 2 с одной стороны и мономер 3 различаются природой полярной группы (первичная и четвертичная аминогруппа, ГДА-АМПС и ГДТА-АМПС), что определяет различия в структуре ионной связи. Это должно обуславливать различия в свойствах мицелл (размере, числе агрегации, форме), образующихся в их растворах.

1. Синтез мицеллообразующих мономеров

Додециламмоний 2-акриламидо-2-метилпропансульфонат (ДДА-АМПС) и гексадециламмоний 2-акриламидо-2-метилпропансульфонат (ГДА-АМПС) были получены совместным растворением эквимольных количеств кислоты и соответствующего амина в хлористом метиле. Гексадецилтриметиламмоний 2-акриламидо-2-метилпропансульфонат (ГДТА-АМПС) был синтезирован смешением эквимольных количеств 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и гексадецилтриметиламмоний гидроксида, который был получен пропуском гексадецилтриметиламмоний бромида через колонку с анионообменной смолой. Структура и состав всех мономеров подтверждены методом спектроскопии ЯМР ^1H и данными элементного анализа.

2. Исследование агрегатобразования мономеров в воде

Для определения ККМ-1 мономеров в воде использовали метод кондуктометрии (рис. 1).

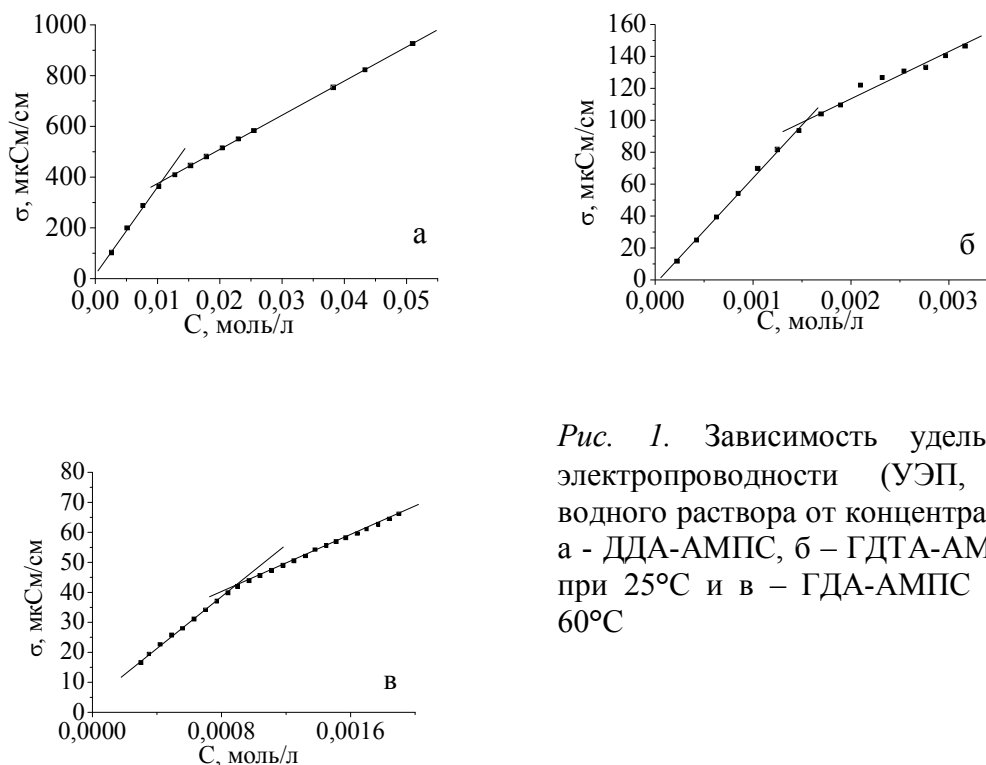


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности (УЭП, σ) водного раствора от концентрации а - ДДА-АМПС, б – ГДТА-АМПС при 25°C и в – ГДА-АМПС при 60°C

ККМ-1 составили $1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (ДДА-АМПС, 25°C), $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (ГДА-АМПС, 60°C), $8,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л (ГДТА-АМПС, 25°C). Найденные ККМ-1 ДДА-АМПС, ГДА-АМПС и ГДТА-АМПС оказались близки к ККМ-1 ПАВ с идентичными поверхностно-активными катионами, но другими противоионами, как органическими, так и неорганическими (Таблица 1).

Таблица 1. Сравнение ККМ-1 мономеров и ККМ-1 известных ПАВ

ПАВ	ККМ-1, моль/л	T, °C
Додециламмоний хлорид	$1,47 \cdot 10^{-2}$	25
Додециламмоний акрилат	$1,2 \cdot 10^{-2}$	25
Додециламмоний метакрилат	$1,0 \cdot 10^{-2}$	25
Додециламмоний этансульфонат	$1,28 \cdot 10^{-2}$	25
Гексадецилтриметиламмоний бромид	$9,8 \cdot 10^{-4}$	25
Гексадецилтриметиламмоний винилбензоат	$1,6 \cdot 10^{-4}$	25
ДДА-АМПС	$1,1 \cdot 10^{-2}$	25
ГДА-АМПС	$1,5 \cdot 10^{-3}$	60
ГДТА-АМПС	$8,8 \cdot 10^{-4}$	25

По графикам зависимости УЭП раствора ПАВ от концентрации, была рассчитана степень связывания противоионов мицеллами: $\beta=1-\alpha$, где α – степень диссоциации мицеллы, $\alpha=S_2/S_1$, а S_1 и S_2 – тангенс угла наклона прямой до и после ККМ соответственно. Эта величина дает возможность оценить концентрацию полимеризуемого противоиона АМПС вблизи ядра мицелл ПАВ, что важно для дальнейшего исследования

полимеризации мономеров. Таким образом, были найдены степени связывания 2-акриламидо-2-метилпропансульфонат анионов мицеллами исследуемых мономеров, которые составили для ДДА-АМПС 0,61 (при 25°C), для ГДА-АМПС 0,59 (при 60°C), для ГДТА-АМПС 0,47 (при 25°C). Степень связывания противоионов сферическими мицеллами изменяется незначительно при увеличении температуры с 25°C до 60°C. Близкие значения β в случае ДДА-АМПС и ГДА-АМПС согласуются с известной закономерностью, что степень связывания противоионов мицеллами не зависит от длины углеводородной цепи ПАВ. Более низкое значение β в случае ГДТА-АМПС, по-видимому, обусловлено другой природой катиона - гексадецилтриметиламмония и его большим радиусом.

Полученные значения величин β оказались меньше соответствующих значений для мицелл додециламмоний акрилата (0,73), додециламмоний метакрилата (0,85), гексадецилтриметиламмоний винилбензоата (0,78) которые были рассчитаны по кондуктометрическим данным работ [1, 2]. По-видимому, уменьшение степени связывания обусловлено различиями в природе упомянутых карбоксилатных и сульфонатного анионов (способности к диссоциации ПАВ, сольватируемости и гидрофобности противоионов, обуславливающей взаимодействие противоионов с поверхностно-активными катионами, составляющими ядро мицеллы).

Для определения ККМ более высокого порядка были проведены исследования водных растворов мономеров методами *капиллярной* и *ротационной вискозиметрии*. Резкое возрастание вязкости (*рис. 2*) водного раствора мономера с увеличением его концентрации, характерное для образования цилиндрических вытянутых агрегатов, наблюдалось только для ГДА-АМПС выше $1,7 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Следовательно, концентрация, равная $1,7 \cdot 10^{-1}$ моль/л, является ККМ-2, выше которой в водных растворах ГДА-АМПС образуются мицеллы цилиндрической формы.

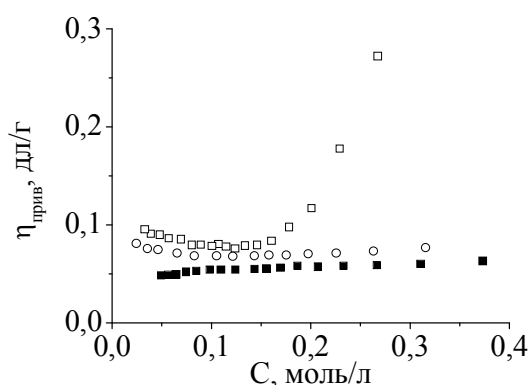


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости водных растворов от концентрации при 60°C -■- ДДА-АМПС, -□- ГДА-АМПС, -○- ГДТА-АМПС

Вязкость водного раствора ДДА-АМПС и ГДТА-АМПС (*рис. 2*) возрастает слабо при увеличении концентрации вещества вплоть до $4,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Такой характер зависимости свидетельствует об отсутствии мицелл, обладающих значительной анизотрией. Поведение ДДА-АМПС и ГДА-АМПС в исследованном интервале концентраций согласуется с известной закономерностью, что увеличение длины гидрофобного “хвоста” способствует образованию цилиндрических агрегатов.

Отсутствие склонности мономера ГДТА-АМПС формировать цилиндрические мицеллы обусловлено строением полярной группы поверхностно-активного катиона. Наличие четвертичной аминогруппы приводит к увеличению гидрофобности мономера за счет добавления трех метильных групп и изменению параметра упаковки ПАВ из-за увеличения радиуса “головной” группы по сравнению с ГДА-АМПС. Приблизительно можно принять за радиус первичной аминогруппы ГДА-АМПС радиус NH_4^+ катиона (0,16 нм), а за радиус полярной группы ГДТА-АМПС – радиус тетраметиламмонийного катиона (0,32 нм). Замена катиона с первичной аминогруппой на катион с четвертичной аминогруппой приводит к уменьшению силы взаимодействия между противоионами (поверхностно-активным катионом и полимеризуемым анионом), которая обратно пропорциональна квадрату

расстояния между центрами зарядов. Эти факторы обуславливают отличия в агрегатообразовании ГДА-АМПС и ГДТА-АМПС.

На графике зависимости приведенной вязкости водных растворов ДДА-АМПС от концентрации при 60°C было замечено незначительное отклонение от линейности (рис. 2). Для более тщательного анализа график был построен в другом масштабе (рис. 3). Кроме того, было проведено аналогичное исследование приведенной вязкости водных растворов ДДА-АМПС при 25°C (рис. 3). Из этих графиков видно, что при концентрации $5,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (25°C) и $8,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л (60°C) имеет место изменение концентрационной зависимости приведенной вязкости, свидетельствующее о структурных переходах в растворах. По-видимому, данные концентрации соответствуют ККМ-2, которая возрастает

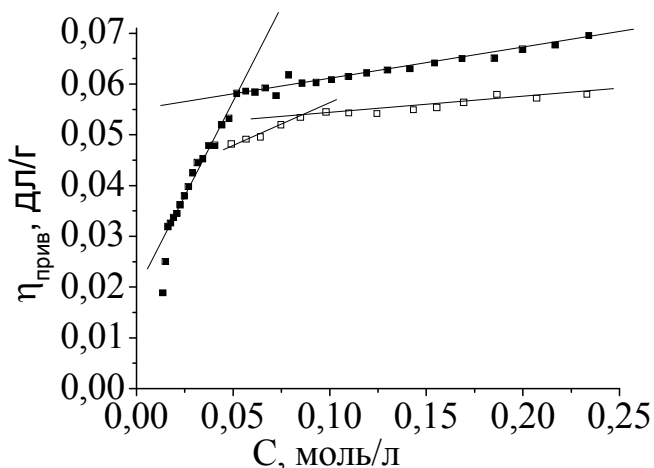


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости водных растворов от концентрации ДДА-АМПС при -■- 25°C; -□- 60°C

при увеличении температуры. Однако ККМ-2 ДДА-АМПС не связана с образованием цилиндрических мицелл, а относится к иному виду структурной перестройки раствора.

Для получения более полной информации о форме и размерах агрегатов в водных растворах ДДА-АМПС при различных концентрациях были проведены дополнительные исследования методами изотермической диффузии и нейтронного рассеяния на кафедре Физики полимеров Физического факультета СПбГУ и в отделе нейтронных исследований ПИЯФ. Этими методами было обнаружено, что радиус мицелл при

переходе через область ККМ-2 не меняется. Методом нейтронного рассеяния было определено число агрегации мицелл ДДА-АМПС, которое составило около 100 молекул, и было показано, что выше ККМ-2 происходит подавление динамического обмена между мицеллами ДДА-АМПС и молекулярно-дисперсным раствором.

Визуализация мицелл была проведена методом АСМ* (рис. 4, с. 9). В случае ДДА-АМПС (рис. 4а) при нанесении на слюду из водного раствора комнатной температуры наблюдаются сферические образования со средней высотой 2,7 нм. Однако данные о размерах следует интерпретировать с осторожностью, поскольку радиус закругления острия зонда сопоставим с размерами исследуемых объектов.

На изображении образца, полученного из раствора ГДА-АМПС (рис. 4б), можно заметить сферические агрегаты примерно таких же размеров, но наряду с ними присутствуют сильно анизометричные агрегаты, близкие по сечению к диаметру сферических частиц.

В случае ГДТА-АМПС (рис. 4в) наблюдаются агрегаты, не обладающие значительной анизометрией со средней высотой меньше 1 нм при длине алкильного радикала мономера около 1,5 нм. Это может быть связано с деформацией мицелл при сорбции на поверхность слюды и ошибкой определения размеров методом АСМ.

Итак, в воде выше ККМ-1 ДДА-АМПС формирует сферические мицеллы с числом агрегации около 100, стабилизирующиеся выше ККМ-2. ГДА-АМПС выше ККМ-2 формирует длинные цилиндрические мицеллы. Мицеллы ГДТА-АМПС обладают

* все образцы для АСМ получены путем нанесения исследуемого раствора на свежерасщепленную слюду на 1 мин, с последующим споласкиванием чистым растворителем (в случае исследования растворов мономеров) и высушиванием

наименьшим размером, числом агрегации и степенью связывания, для этого мономера не характерно наличие ККМ-2.

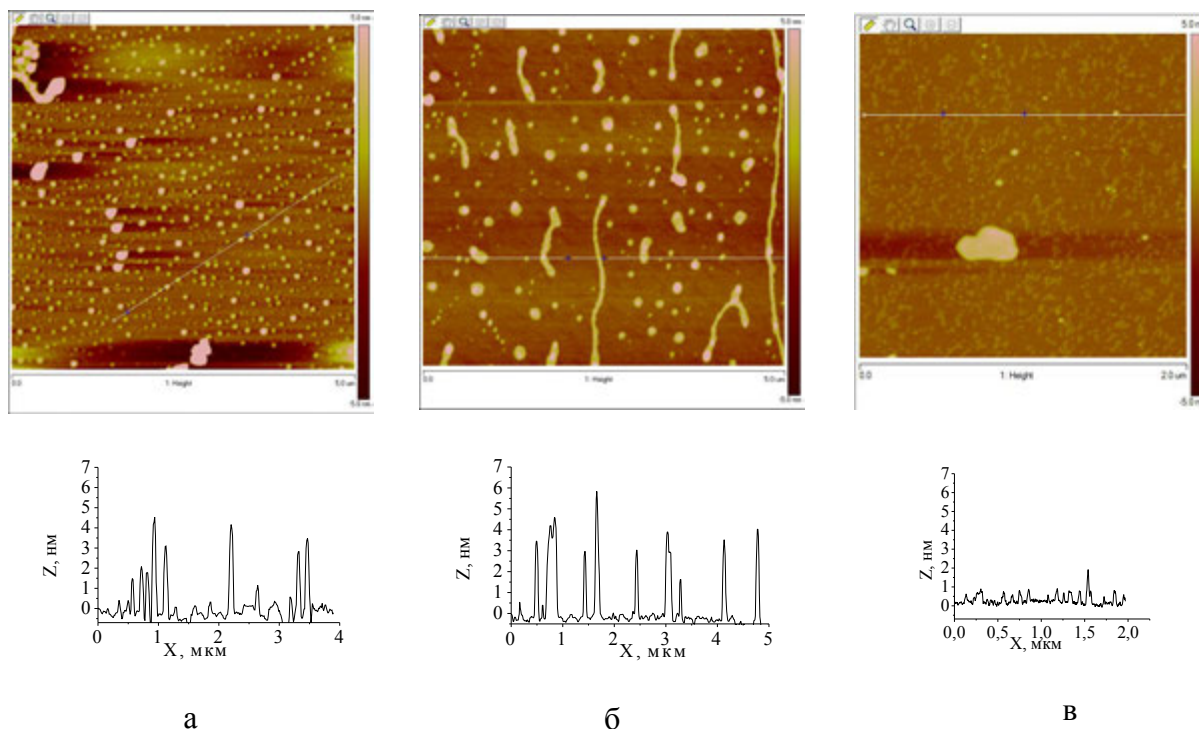


Рис. 4. АСМ изображения агрегатов ДДА-АМПС (а, (размер кадра 5×5мкм), ГДА-АМПС (б, (размер кадра 5×5мкм), ГДТА-АМПС (в, размер кадра 2×2мкм), полученных при сорбции на слюду из водных растворов при концентрации мономера $2,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л (выше ККМ-2).

3. Полимеризация мономеров в воде

Полимеризация в молекулярно-дисперсном растворе (ниже ККМ-1)

Для исследования полимеризации в воде в молекулярно-дисперсном растворе (в отсутствии мицелл) был выбран мономер ДДА-АМПС, обладающий наибольшей ККМ-1 ($1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Полимеризацию проводили при температуре 60°C в течение 1 часа при концентрации мономера $8,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрации инициатора 4,4'-азо-бис-(4-циановалериановой) кислоты (ЦВК) $3,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Визуально в течение полимеризации никаких изменений не наблюдалось, а по данным спектроскопии ЯМР ^1H степень конверсии была близка к нулю. Это согласуется с существующими представлениями о неспособности к полимеризации мицеллообразующих мономеров в растворах ниже их ККМ-1.

Полимеризация в мицеллярном растворе (выше ККМ-1)

Ядро мицелл мономеров в воде сформировано гидрофобными “хвостами” поверхностно-активных катионов, а противоионы АМПС находятся как в молекулярно-дисперсном растворе (с концентрацией <ККМ-1), так и вблизи ядра мицелл (в адсорбционном и диффузионном слоях мицеллы). Концентрация полимеризуемых групп в растворе вблизи ядра мицелл является повышенной по сравнению с их брутто-концентрацией, внутри ядра мицелл - нулевой, а в объеме раствора на некотором удалении от мицелл – пониженной (< ККМ-1). Следовательно, в растворе имеются области локально повышенной концентрации полимеризуемого противоиона.

Полимеризацию всех мономеров проводили в воде при температуре 60°C в течение часа при концентрации инициатора персульфата аммония (ПА) $4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрацию мономеров, варьировали от $2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л до $2,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Нижний предел концентрационного диапазона мономеров был выбран так, чтобы он был выше

самой высокой ККМ-1 (ДДА-АМПС), верхний – выше самой высокой ККМ-2 (ГДА-АМПС). Это позволило сравнить полимеризацию до и после структурной перестройки мицеллярных растворов данных мономеров. Во всех случаях полимеры выпадали из реакционной смеси. Вне зависимости от концентрации ДДА-АМПС, ГДА-АМПС и ГДТА-АМПС полимеризация проходила с выходами, близкими к количественным.

Полимеры, полученные при различной исходной концентрации мономеров, были охарактеризованы методом капиллярной вискозиметрии растворов в хлороформе (рис. 5, с. 10). Значения характеристических вязкостей всех полимеров поли(додециламмоний 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната) (ДДА-ПАМПС), поли(гексадециламмоний 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната) (ГДА-ПАМПС), поли(гексадецилтриметиламмоний 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната) (ГДТА-ПАМПС) возрастают с увеличением концентрации мономеров при синтезе, однако наименьшими характеристическими вязкостями обладали образцы ГДТА-ПАМПС.

Для правомерности сравнения значений характеристических вязкостей полимеров, обладающих разной химической структурой, из двух синтезированных образцов

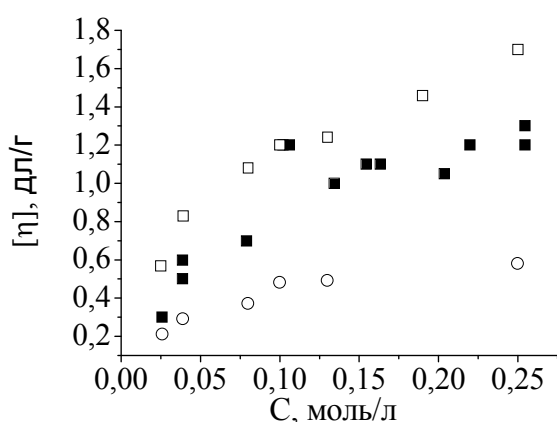


Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости (измерено в хлороформе) -■- ДДА-ПАМПС, -□- ГДА-ПАМПС, -○- ГДТА-ПАМПС от концентрации мономера при синтезе

поли(2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия) (ПАМПС-Na) со средневязкостной степенью полимеризации 2000 и 6000 были получены полиэлектролит-коллоидные комплексы ДДА-ПАМПС, ГДА-ПАМПС и ГДТА-ПАМПС (“сборка” комплекса) и измерены значения их характеристических вязкостей в хлороформе. Средневязкостную молекулярную массу исходных ПАМПС-Na рассчитывали по известному уравнению Марка-Куна-Хаувинка [3]. По значениям средневязкостной степени полимеризации исходного полимерного сердечника ПАМПС-Na была рассчитана молекулярная масса синтезированных стехиометрических комплексов (Таблица 2).

Таблица 2. Сравнение характеристических вязкостей, M_n и средневязкостных степеней полимеризации полимеров, полученных “сборкой” из ПАМПС-Na

Полимер	$[\eta]_{\text{СНСЗ}}$, дл/г	$M_n \cdot 10^{-3}$	Степень полимеризации
<i>Сборка</i>			
ДДА-ПАМПС-1	0,80	800	2000
ГДА-ПАМПС-1	1,10	900	
ГДТА-ПАМПС-1	1,10	1000	
ДДА-ПАМПС-2	1,50	2400	6000
ГДА-ПАМПС-2	1,65	2700	
ГДТА-ПАМПС-2	1,80	2950	

Из данных таблицы 2 видно, что при одинаковой степени полимеризации полимеры ГДТА-ПАМПС обладают равной или большей характеристической вязкостью в хлороформе в сравнении с ГДА-ПАМПС и ДДА-ПАМПС.

Таким образом, можно сделать вывод, что полимеризация ГДТА-АМПС приводит к продуктам с наименьшей степенью полимеризации (рис. 5). Это может быть связано с наименьшим размером мицелл ГДТА-АМПС и наименьшей степенью связывания полимеризуемых противоионов.

Прямые исследования кинетики полимеризации мономеров были затруднены тем, что полимеры начинают выпадать из реакционной смеси практически сразу после начала полимеризации. Поэтому для суждения о характере протекания полимеризации использовали данные о степени полимеризации полученных полимеров и изменении УЭП в течение реакции.

Факторами, влияющими на УЭП раствора, являются концентрация и подвижность носителей заряда. При образовании полимера УЭП раствора уменьшается в результате снижения подвижности носителей заряда, а при выпадении полимера в осадок дополнительно снижается за счет убыли концентрации носителей заряда.

Можно предположить, что скорость изменения УЭП (наклон графика) при полимеризации коррелирует непосредственно со скоростью полимеризации. Наибольшая скорость изменения УЭП (рис. 6а) наблюдается при полимеризации ГДА-АМПС, наименьшая - ГДТА-АМПС. Следовательно, скорость полимеризации возрастает в ряду ГДТА-АМПС, ДДА-АМПС, ГДА-АМПС. В случае ГДТА-АМПС наименьшая скорость обусловлена наименьшей локальной концентрацией полимеризуемых групп, определяемой степенью связывания (0,47 в сравнении с 0,59 и 0,61) и наименьшим размером мицелл этого мономера.

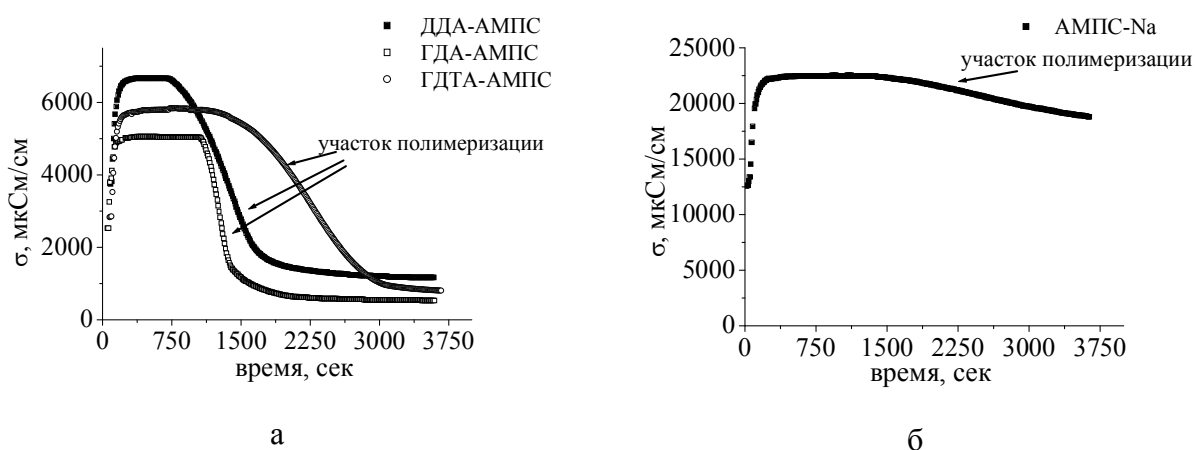


Рис. 6. Зависимость УЭП реакционной смеси от времени при полимеризации исследуемых мономеров (а) и АМПС-На (б) в воде

При полимеризации мономера 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (АМПС-На), не являющегося поверхностно-активным, можно наблюдать гораздо более пологий вид временной зависимости УЭП (рис. 7б). Это связано со значительно меньшей скоростью реакции в немицеллярной фазе, где концентрация полимеризуемых групп одинакова во всем объеме раствора.

Таким образом, полимеризация АМПС иона в мицеллярной фазе протекает с гораздо большей скоростью, чем в немицеллярной фазе. Размер мицелл и степень связывания определяют локальную концентрацию полимеризуемых групп и являются одними из характеристик, влияющих на скорость процесса и молекулярную массу полученных в мицеллярной фазе полимеров.

По определенному в работе уравнению Марка-Куна-Хаувинка (см. ниже, раздел 7) были получены значения средневязкостных молекулярных масс. Средневязкостная молекулярная масса ДДА-ПАМПС, как и характеристическая вязкость (рис. 5), возрастает с увеличением концентрации мономера при синтезе, что согласуется с принципами радикальной полимеризации. При сравнении средневязкостных степеней полимеризации образцов ДДА-ПАМПС, синтезированных в воде, с числом агрегации исходных мицелл мономера, было обнаружено, что при любой концентрации мономера выше ККМ-1 степени полимеризации были выше числа агрегации исходных мицелл. Для самого

низкомолекулярного образца, синтезированного при наименьшей концентрации мономера, они различались в 7 раз, а для самого высокомолекулярного - в 47 раз. Эти данные дают возможность утверждать, что мицеллярная полимеризация ДДА-АМПС в воде не является топохимическим процессом.

4. Исследование агрегатообразования мономеров в водно-органических средах

Агрегатообразование и полимеризация поверхностно-активных мономеров с полимеризуемым противоионом в органических и водно-органических средах ранее не исследовалась. Снижение полярности среды уменьшает вероятность образования прямых мицелл, однако в средах с низкой диэлектрической проницаемостью следует ожидать формирования обращенных мицелл.

В качестве основного объекта исследования агрегатообразования в средах с различной полярностью (диэлектрической проницаемостью) был выбран ДДА-АМПС. В качестве сред для изучения мицеллообразования мономера были использованы водно-диоксановые смеси, так как они позволяют охватить широкий диапазон диэлектрических проницаемостей (2,1 до 78,3 при 25°C) без существенного изменения химической природы растворителя.

Кондуктометрические измерения для подтверждения наличия или отсутствия мицеллообразования проводили при 25°C в диапазоне концентраций мономера ДДА-АМПС от $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л до $5,5-6,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л в смесях с содержанием воды от 5 об. % до 80%[†].

Было обнаружено, что мономер формирует прямые мицеллы в водно-диоксановых смесях с содержанием воды более 20% (рис. 7а) и обращенные - при концентрации воды менее 10% (рис. 7в). В случае смесей с содержанием воды 15-18% зависимость УЭП от концентрации была линейна (рис. 7б), что дало основание полагать, что мономер в данной области не формирует мицелл.

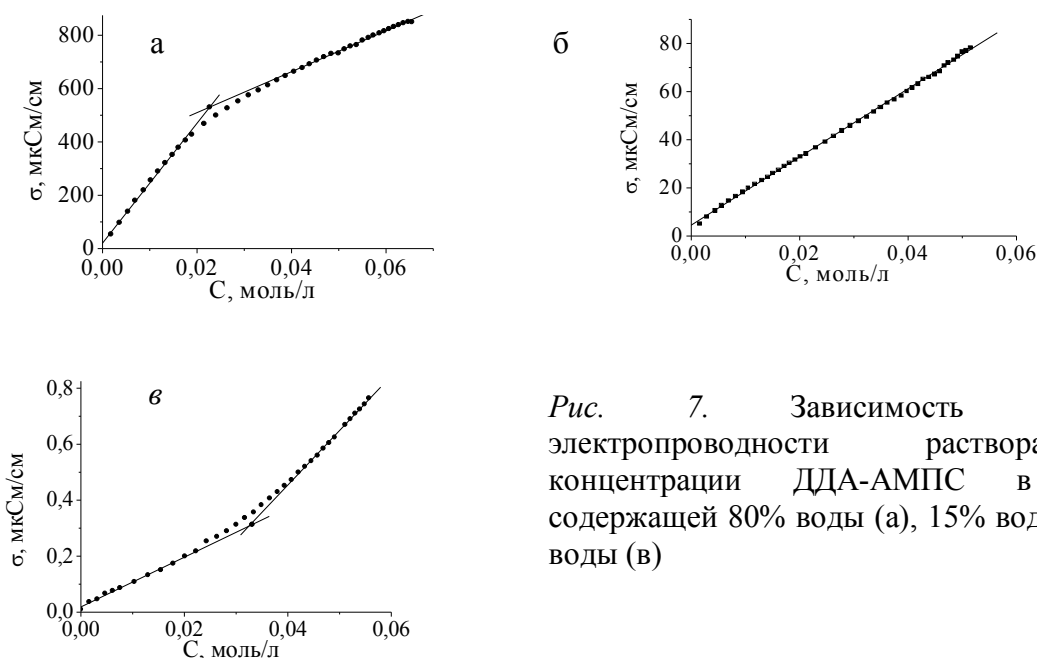


Рис. 7. Зависимость удельной электропроводности раствора от концентрации ДДА-АМПС в смеси, содержащей 80% воды (а), 15% воды (б), 5% воды (в)

Для определения ККМ-2 было проведено исследование растворов ДДА-АМПС в водно-диоксановых смесях и в диоксане методом капиллярной вискозиметрии. На графиках зависимости приведенной вязкости от концентрации ДДА-АМПС в водно-диоксановых смесях с содержанием воды 70% и более (рис. 8а) был обнаружен характерный излом, подобный излому, наблюдаемому в чистой воде (рис. 3),

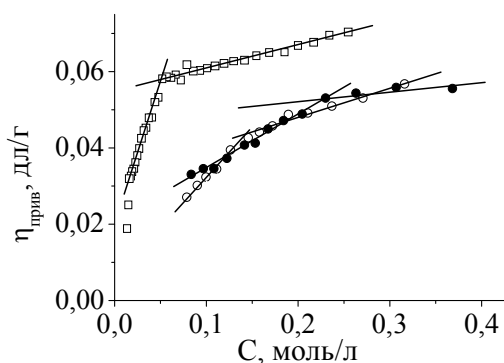
[†] Здесь и далее при упоминании состава водно-диоксановых смесей опущено обозначение "об. %". Вместо него используется "%"

свидетельствующий о перестройке структуры раствора. ККМ-2 возрастает с уменьшением содержания воды в смеси от 100% до 70% (Таблица 3).

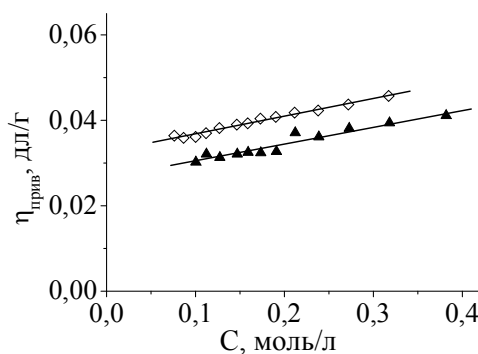
Можно предположить, что этот излом связан со стабилизацией мицелл, как и в чистой воде. Для водно-диоксановых смесей с содержанием воды 5 и 50%, а также в диоксане (рис. 8б, в), излома в интересующей области концентраций не наблюдали. Следовательно, в водно-диоксановых смесях с содержанием воды 50% и менее в исследованной области концентраций отсутствует структурный переход, наличие которого зафиксировано для смесей с высоким содержанием воды.

Таблица 3. Зависимость ККМ-2 ДДА-АМПС от содержания воды в водно-диоксановой смеси

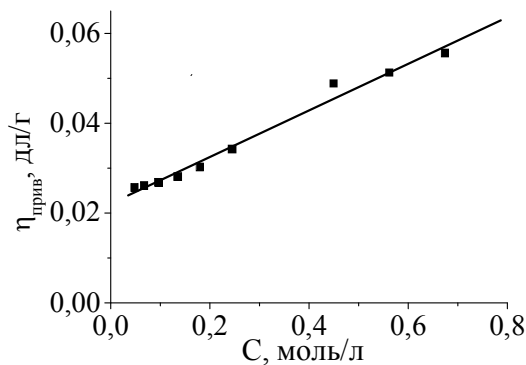
Содержание воды, %	ККМ-2, моль/л
100	$5,1 \cdot 10^{-2}$
80	$13,6 \cdot 10^{-2}$
70	$22,6 \cdot 10^{-2}$



а



б



в

Рис. 8. Зависимость приведенной вязкости растворов от концентрации ДДА-АМПС в водно-диоксановых смесях с содержанием воды (а): -□- 100%; -○- 80%; -●- 70% (при 25°C); (б): -▲- 50% и -◇- 5% (при 25°C); (в): -■- в диоксане (при 60°C)

Визуализация мицелл была проведена методом АСМ (рис. 9, с. 14). В случае образца, полученного из раствора ДДА-АМПС в смеси с содержанием воды 80%, как и для образца мономера в чистой воде, видны агрегаты, соответствующие прямым сферическим мицеллам.

На изображении образца, полученного из раствора ДДА-АМПС в диоксане, наблюдаются агрегаты, соответствующие, вероятно, обращенным сферическим мицеллам. В случае образца, полученного из раствора ДДА-АМПС в смеси с содержанием воды 20%, присутствуют предмицеллярные агрегаты небольшого размера и лишь небольшое количество сферических мицелл.

Таким образом, показано, что ДДА-АМПС формирует прямые мицеллы в водно-диоксановых смесях с большим содержанием воды и обращенные мицеллы в смесях с содержанием воды менее 15%. В смесях с содержанием 15-18% воды мономер не образует агрегатов.

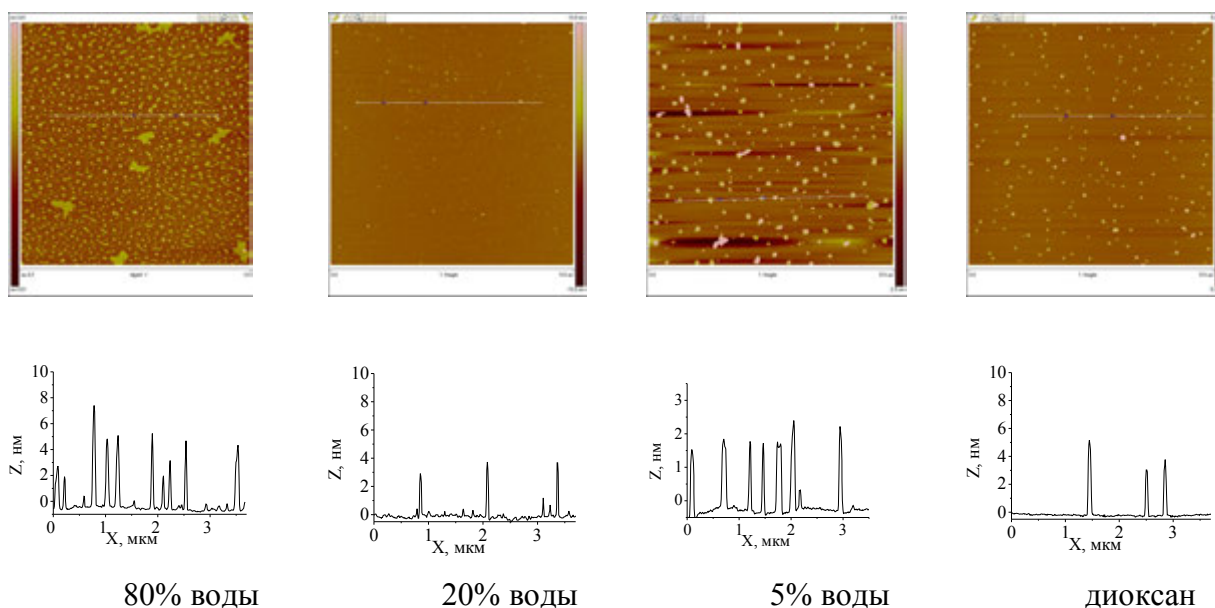


Рис. 9. АСМ изображения мицелл ДДА-АМПС из водно-диоксановых смесей на слюде при концентрации мономера $2,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л (размер кадра 5×5 мкм)

5. Полимеризация в водно-органических средах

Была проведена полимеризация ДДА-АМПС, ГДА-АМПС, ГДТА-АМПС в водно-диоксановых смесях при концентрации мономеров $2,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л, что существенно выше ККМ-1 для мономера с самым коротким “хвостом” - ДДА-АМПС в водно-диоксановых смесях. Реакцию проводили в течение часа при 60°C при концентрации инициатора ЦВК $3,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Независимо от содержания воды, все полимеры в процессе полимеризации выпадали в осадок из реакционной смеси. Полученные полимеры исследовали методом капиллярной вискозиметрии в хлороформе.

При уменьшении содержания воды в смеси от 100% до 40% наблюдается снижение характеристической вязкости полученных полимеров ДДА-ПАМПС с 1,05 дл/г до 0,35 дл/г (рис. 10а). По-видимому, это обусловлено уменьшением локальной концентрации полимеризуемого противоиона, что приводит к снижению скорости полимеризации.

При содержании воды около 15-27% наблюдается минимум значений характеристической вязкости и выхода полимеров ДДА-ПАМПС (рис. 10). Это хорошо согласуется с ранее представленными данными (раздел 4) о том, что мономер не формирует мицелл в водно-диоксановых смесях, содержащих около 15-18% воды.

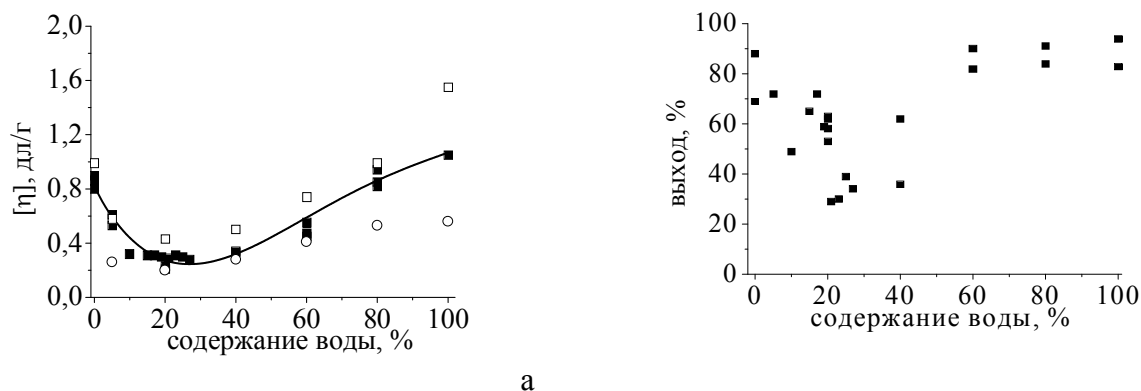


Рис. 10. Зависимость характеристической вязкости (измеренной в хлороформе) -■- ДДА-ПАМПС, -□- ГДА-ПАМПС, -○- ГДТА-ПАМПС (а) и выхода ДДА-ПАМПС (б) от содержания воды в смеси при синтезе

В ходе полимеризации ДДА-АМПС в водно-диоксановой смеси с содержанием воды 18% (в молекулярно-дисперсном растворе) была измерена УЭП реакционной смеси.

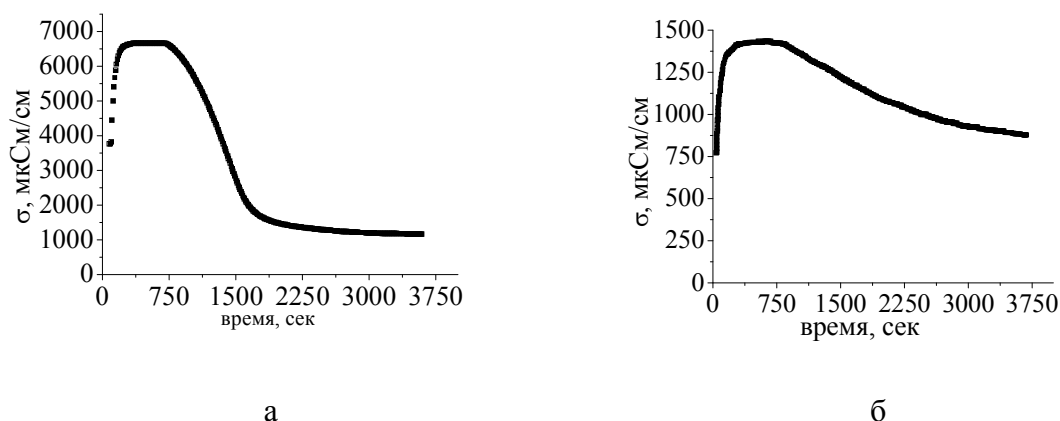


Рис. 11. Зависимость УЭП реакционной смеси от времени при полимеризации ДДА-АМПС в воде (а) и в водно-диоксановой смеси с содержанием воды 18% (б)

Наклон зависимости УЭП от времени, на участке, отвечающем полимеризации, не такой крутой, как в случае полимеризации в воде (рис. 11). Выход полимера ДДА-ПАМПС в смеси с содержанием воды 18% ниже, чем в чистой воде. Конверсия мономера в случае водно-диоксановой смеси с содержанием воды 18% составляет около 60%, а в случае воды – 100%. Перечисленные факты свидетельствуют о значительно меньшей скорости процесса полимеризации ДДА-АМПС в водно-диоксановой смеси с содержанием воды 18%, где мицеллообразование мономера подавлено.

Дальнейшее уменьшение содержания воды ниже 15% до чистого диоксана приводит к возрастанию характеристической вязкости (до 0,9 дл/г), и выхода полимеров ДДА-ПАМПС (рис. 10). Этот факт связан с формированием в водно-диоксановых смесях с небольшим содержанием воды обращенных мицелл и с участием таких агрегатов в реакции полимеризации. Характеристические вязкости образцов ДДА-ПАМПС, полученных в диоксане и в смесях с содержанием воды 80 % - 100%, близки.

Характер зависимости характеристической вязкости от содержания воды в водно-диоксановой смеси при синтезе для ГДА-ПАМПС и ГДТА-ПАМПС подобен рассмотренному для ДДА-ПАМПС (рис. 10а). Минимум характеристической вязкости и выхода полимеров наблюдается в той же области.

Для ГДТА-ПАМПС зависимость характеристической вязкости от содержания воды лежит ниже, чем для двух других полимеров (рис. 10а), как и при полимеризации в воде (рис. 5) и изменения вязкости наименее выражены. Возможно, это связано с наименьшим размером мицелл мономера ГДТА-АМПС и с наименьшей степенью связывания полимеризуемых противоионов.

Средневязкостные степени полимеризации образцов ДДА-ПАМПС, синтезированных в воде и в диоксане, равны соответственно 4000 и 3400, а в случае полимеризации в немиецеллярных условиях составляют около 750.

Таким образом, скорость полимеризации, выход, характеристические вязкости, степени полимеризации полученных полимеров зависят от характера агрегации мономера и имеют максимальные значения при наличии в реакционной смеси прямых или обращенных мицелл и минимальные значения вблизи 15-21% воды, где агрегатообразование подавлено.

Полученный комплекс данных о полимеризации мономеров в воде и водно-диоксановых смесях дает основания сформулировать определенную модель протекания полимеризации в прямых мицеллах.

На первой стадии процесса в системе с концентрацией мономера существенно выше ККМ-1 большая часть мономера находится в прямых мицеллах. Значительная часть полимеризуемых анионов локализована в адсорбционном и диффузионном слоях мицеллы, при этом соотношение связанных и не связанных анионов определяется степенью связывания противоионов мицеллами. На этой стадии скорость и степень полимеризации образующихся макрорадикалов, по всей видимости, зависит от концентрации полимеризуемого противоиона вблизи ядра мицеллы, а, следовательно, определяется размером мицелл и величиной β . Все иницирующие радикалы (ЦВК или ПА) находятся вблизи ядра мицеллы и рост первичных макрорадикалов протекает в анионном облаке мицеллы. Образующийся макрорадикал полиэлектролита сразу оказывается связанным с составляющими мицеллу катионами со степенью связывания близкой к единице из-за эффекта кооперативности связывания. По мере роста макрорадикала доля связанных мономерных звеньев возрастает по сравнению с долей мономеров, не вступивших в реакцию. По достижении определенной степени полимеризации макрорадикала он принимает собственную конформацию, по сути, разрушая исходную мицеллу, и атакует следующую мицеллу, повторяя цикл.

Когда растущий макрорадикал достигает степени полимеризации, критической для осаждения, начинается вторая стадия осадительной полимеризации – стадия фазового разделения. Растущие цепи ПЭКК взаимодействуют друг с другом за счет гидрофобных взаимодействий, формируя структуру твердой фазы, которая выделяется из дисперсионной среды. С большой степенью вероятности можно утверждать, что эта стадия завершается полным разрушением мицелл, адсорбцией мономера и его инклюзией в выпавшую фазу.

Третья стадия полимеризации протекает с участием макрорадикалов и мономеров в объеме выпавшей фазы. Подвижность макрорадикалов в такой системе понижена настолько, что вероятность их встречи друг с другом ничтожна, что делает скорость обрыва близкой к нулю. Рост цепи продолжается до исчерпания мономера, сорбированного в массе выпавшего полимера.

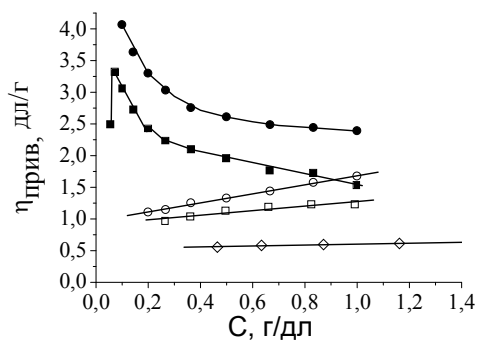
Процесс полимеризации в обращенных мицеллах (0 – 10% воды в системе) протекает подобным образом. По морфологии выпадающих частиц (см ниже, *раздел 6, стр. 17*), близкой к сферической, можно предположить, что на начальной стадии фазового разделения формируется микроэмульсия, то есть выделяющаяся фаза представляет собой диспергированные в непрерывной фазе микрокапли, твердеющие сразу после выделения.

Конечно, предложенная модель протекания процесса не может описать его во всех деталях в связи с его сложностью, но основные его стадии она, по-видимому, описывает достаточно достоверно.

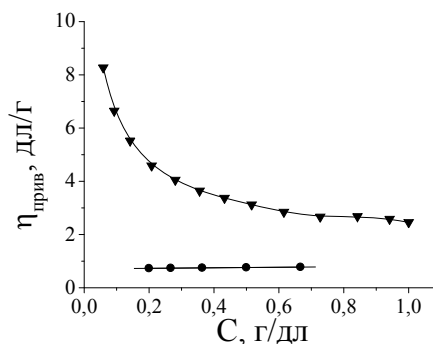
6. Свойства полученных полиэлектролит-коллоидных комплексов

Все полученные полимеры являются стехиометрическими полиэлектролит-коллоидными комплексами. Полимеры ДДА-ПАМПС, ГДА-ПАМПС и ГДТА-ПАМПС нерастворимы в воде, однако растворимы в хлороформе, ДМФА и некоторых спиртах. ГДА-ПАМПС и ДДА-ПАМПС не растворяются в 1М NaOH и 1М HCl, что говорит о высокой степени ассоциации противоположно заряженных ионов в ионной связи и, по-видимому, низкой степени ее сольватации из-за гидрофобного окружения. ГДТА-ПАМПС растворим в разбавленных растворах кислот, что свидетельствует о меньшей ассоциации противоположно заряженных ионов в ионной связи и более высокой степени ее сольватации в сравнении с двумя другими полимерами.

Зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера в хлороформе для всех трех полимеров линейна, а в спиртах (метанол, *n*-бутанол) для них наблюдается полиэлектролитный эффект (*рис. 12, 13*), который подавляется при добавлении к растворителю хлорида лития (*рис. 13*), что характерно для ПЭКК.



а



б

Рис. 12. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для ДДА-ПАМПС в -●- бутаноле-1, -○- хлороформе; ГДА-ПАМПС -■- в бутаноле-1, -□- хлороформе, ГДТА-ПАМПС -◇- в хлороформе

Рис. 13. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для ДДА-ПАМПС в -▲- метаноле и -●- метаноле с LiCl (3 масс.%)

Определение молекулярных масс полученных образцов ДДА-ПАМПС и уравнение Марка-Куна-Хаувинка для полимера в хлороформе

Как правило, ПЭКК получают смешением раствора ПАВ и полимерного сердечника с известной степенью полимеризации. В этом случае степени полимеризации ПЭКК и сердечника равны. Для определения степеней полимеризации синтезированных нами ПЭКК была осуществлена “разборка” образцов до сердечника (ПАМПС-Na), степень полимеризации которого определяли из данных вискозиметрии по известному уравнению Марка-Куна-Хаувинка. Для “разборки” использовали метанольный раствор NaOH (рис. 14). Кроме этого, был синтезирован набор образцов ДДА-ПАМПС методом “сборки” из готовых сердечников с известной средневязкостной степенью полимеризации (рис. 14). Полноту “разборки” и “сборки” контролировали методом ЯМР ¹³C спектроскопии и данными элементного анализа по соотношению S/N.

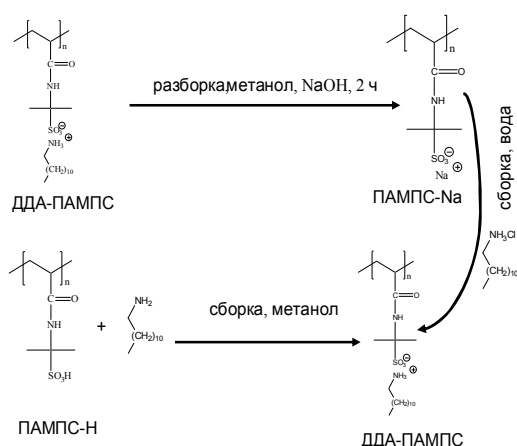


Рис.14. “Разборка” и “сборка” ДДА-ПАМПС

Обратимость и воспроизводимость процессов сборки и разборки ПЭКК были подтверждены в круговом эксперименте по последовательной “разборке” и “сборке” комплекса ДДА-ПАМПС.

Графики зависимости приведенной вязкости ДДА-ПАМПС до “разборки” и после “сборки” от концентрации полимера оказались

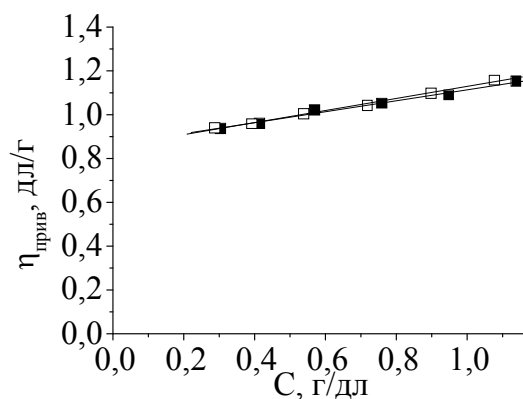


Рис.15. Зависимость приведенной вязкости от концентрации в хлороформе для ДДА-ПАМПС: -□- синтезированного из ДДА-ПАМПС, исходного; -■- синтезированного из выделенного сердечника, конечного)

практически идентичными (рис. 15), что свидетельствует о полноте протекания реакций и отсутствии потерь низкомолекулярных фракций полимера. Характеристические вязкости комплексов из прямого синтеза и полученного путем “сборки” составили соответственно 0,85 и 0,86 дл/г, выходы были близки к количественным.

Для полученных в результате “сборки” и “разборки” образцов были измерены характеристические вязкости (ДДА-ПАМПС в хлороформе, ПАМПС-Na в 1N NaCl) и рассчитаны значения молекулярной массы образцов ДДА-ПАМПС (рис. 16), что дало возможность определить константы уравнения Марка-Куна-Хаувинка. Ряд образцов ДДА-ПАМПС, полученных мицеллярной полимеризацией, были исследованы в лаборатории №5 ИВС РАН для определения молекулярных масс независимыми методами (седиментацией и диффузией). Константы в уравнениях Марка-Куна-Хаувинка, полученных методом “сборки-разборки” и по данным седиментации находятся в хорошем согласии: $[\eta]=2,06 \cdot 10^{-5} M_{SD}^{0,76}$ (ИВС РАН) $[\eta]=2,10 \cdot 10^{-5} M_{\eta}^{0,76}$ (метод “сборки-разборки”).

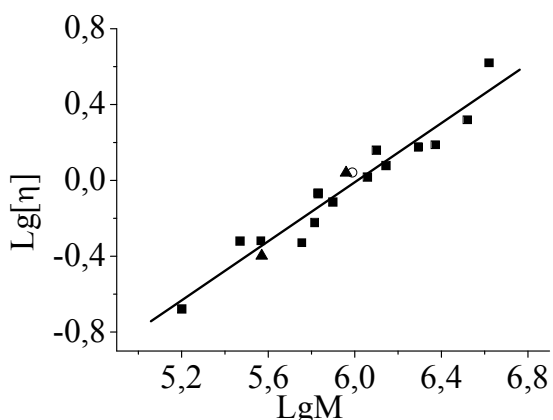


Рис. 16. Зависимость логарифма характеристической вязкости полимеров-■- ДДА-ПАМПС, -▲- ГДА-ПАМПС и -○- ГДТА-ПАМПС (измеренной в хлороформе) от логарифма их молекулярной массы

Для нескольких образцов ГДА-ПАМПС и ГДТА-ПАМПС были определены средневязкостные молекулярные массы по массе полиэлектролитного сердечника. Молекулярные массы и соответствующие им характеристические вязкости были нанесены на логарифмическую зависимость вязкости от логарифма молекулярной массы для ДДА-ПАМПС. Видно, что значения лежат близко к прямой, отвечающей уравнению Марка-Куна-Хаувинка для ДДА-ПАМПС в хлороформе (рис. 16). Таким образом, рассчитанное для ДДА-ПАМПС уравнение можно использовать для оценки молекулярных масс других полиэлектролит-коллоидных комплексов на основе поли(2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты).

Исследование ПЭКК методом СЭМ

Микроморфология ПЭКК, выпадающих при осаждении из реакционной смеси, может определяться характером процесса полимеризации.

Методом СЭМ показано, что морфология образцов, полученных в водно-диоксановых смесях с различным содержанием воды (рис. 17 а-в), сильно отличается друг от друга. На СЭМ-изображении образца полимера, полученного в диоксане (рис. 17 а), наблюдаются характерные сферы разного диаметра (около 3 микронов). Для образца ДДА-ПАМПС, синтезированного в смеси с содержанием воды 20% (рис. 17 б), наблюдается пористая структура, а для полимера, синтезированного в воде (рис. 17 в) – слоистая (чешуйчатая) структура. Эти факты позволяют предполагать, что фазовое разделение, сопровождающее полимеризацию во всех трех средах, идет различным образом.

По-видимому, при полимеризации в диоксане полимер сначала образует собственную жидкую концентрированную фазу в растворителе. Далее растворитель постепенно вытесняется и происходит образование твердой фазы полимера, которое наблюдается визуально как помутнение. В случае полимеризации в водно-диоксановой смеси с 20% воды выпадающий полимер сорбирует какую-то часть смесового растворителя, после удаления которого остается пористая структура. При полимеризации

в воде полимер выпадает в твердом состоянии, не образуя промежуточной жидкой концентрированной фазы.

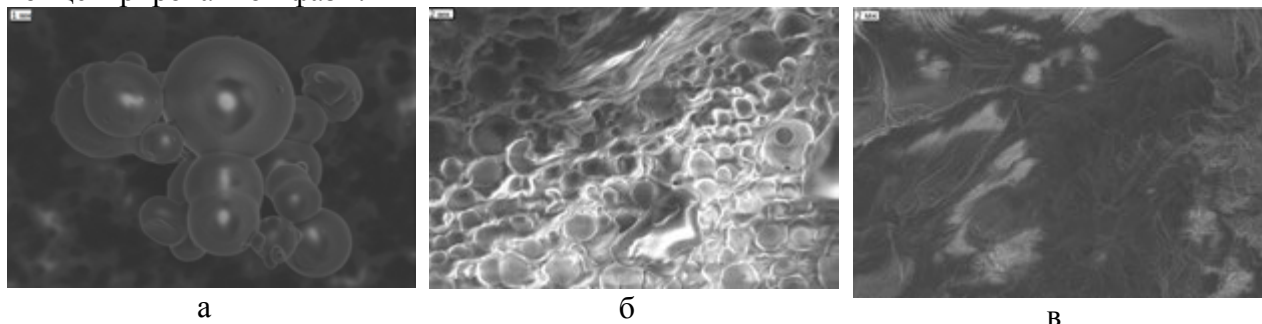


Рис. 17. СЭМ-изображения образцов ДДА-ПАМПС, полученных прямым синтезом (из мономера ДДА-АМПС) в: а – диоксане, б – водно-диоксановой смеси с 20% воды, в – воде

СЭМ изображения образцов ГДА-ПАМПС и ГДТА-ПАМПС, синтезированных диоксане, водно-диоксановой смеси с содержанием воды 20%, в диоксане, были аналогичны изображениям образцов ДДА-ПАМПС, полученных в идентичных условиях. То есть для образцов ГДА-ПАМПС и ГДТА-ПАМПС, синтезированных в воде наблюдали чешуйчатую морфологию, а для образцов, полученных в диоксане – сферическую.

Цитируемая литература

1. Hartmann P.C., Dieudonné Ph., Sanderson R.D. Self-assembly and influence of the organic counterion in the ternary systems dodecylamine/acrylic acid/water and dodecylamine/methacrylic acid/water // Journal of Colloid and Interface Science. 2005. Vol. 284. P. 289-297.
2. Kline St.R. Polymerization of Rodlike Micelles // Langmuir. 1999. Vol. 15, № 8. P. 2726-2732.
3. Fisher L.W., Sochor A. R., Tan J.S. Chain Characteristics of Poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) Polymers. 1. Light-Scattering and Intrinsic-Viscosity Studies // Macromolecules. 1977. Vol. 10, № 5. P. 949-954.

Выводы:

1. Впервые получены новые поверхностно-активные мономеры, в которых полимеризуемая группа входит в состав аниона сильной органической кислоты: додециламмоний 2-акриламидо-2-метилпропансульфонат, гексадециламмоний 2-акриламидо-2-метилпропансульфонат, гексадецилтриметиламмоний 2-акриламидо-2-метилпропансульфонат. Определены критические концентрации мицеллообразования мономеров в воде и степени связывания полимеризуемых противоионов мицеллами поверхностно-активных мономеров.

2. Показано, что степень полимеризации полимеров, синтезируемых в мицеллярных водных растворах мономеров, тем выше, чем больше размер мицелл и степень связывания полимеризуемых противоионов.

3. Показано, что полимеризация додециламмоний 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната не является топахимической. Предложена модель протекания осадительной мицеллярной полимеризации, согласно которой процесс полимеризации начинается в мицелле, а завершается полимеризацией мономера, сорбированного за счет гидрофобных кооперативных взаимодействий в твердой фазе выпадающего полимера. Образование продукта с высокой молекулярной массой обусловлено низкой скоростью обрыва на всех стадиях процесса.

4. Впервые изучена полимеризация поверхностно-активных мономеров в водно-диоксановых смесях и показано, что конверсия мономера, выход и степени полимеризации полимеров имеют максимальные значения при полимеризации в области

существования прямых и обращенных мицелл, минимальные - в молекулярно-дисперсном растворе.

5. Впервые для полиэлектролит-коллоидного комплекса (для поли(2-акриламидо-2-метилпропансульфоната додециламмония в хлороформе) определены коэффициенты в уравнении Марка-Куна-Хаувинка двумя независимыми методами: по данным седиментационных молекулярных масс полимеров, синтезированных мицеллярной полимеризацией, и по данным средневязкостных молекулярных масс полиэлектролитного сердечника при “сборке” и “разборке” полимеров и показано, что они совпадают.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи:

1. Bilibin A.Yu., Sukhanova T.M., Matuschkin N.I., Mel'nikov A.B., Zorin I.M. Polymerization of Dodecylammonium-2-acrylamido-2-methylpropane Sulfonate in Solvents with Different Dielectric Constants and Study of the Resulting Ionic Complexes // *Macromolecular Symposia*, 2012. V. 317-318. Is.1. P.160-168.

2. Билибин А.Ю., Суханова Т.М., Кондратенко Ю.А., Зорин И.М. *H*-алкиламмоний 2-акриламидо-2-метилпропан сульфонаты: синтез, свойства и полимеризация // *Высокомолекулярные соединения, Серия Б*, 2013. Т. 55. №1. С. 89-99.

3. Андреева Л.Н., Щербинина Т.М., Зорин И.М., Безрукова М.А., Бушин С.В., Билибин А.Ю. Молекулярные, конформационные и оптические характеристики поли-додециламмоний 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната в растворах в органических растворителях // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*, 2013. Т. 55. №5. С. 499-504.

Тезисы докладов и сообщений:

1. Zorin I.M., Sukhanova T.M., Ushkova T.S., Makarov I.A., Melnikov A.B., Antonov E.A., Tsvetkov N.V., Vlasov P.S., Bilibin A.Yu. Polymerization of micelle forming monomers; supramolecular systems based on “polymerized micelles” // 7-th International Symposium Molecular Mobility and Order in Polymer Systems, Russia, St. Petersburg, June 6-10, 2011, Abstracts, o-010.

2. Sukhanova T.M., Zorin I.M., Melnikov A.B., Antonov E. A., Bilibin A.Yu. Polymerization of micelle-forming monomer dodecyl ammonium 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonate in water and 1,4-dioxane-water mixtures // 7-th International Symposium Molecular Mobility and Order in Polymer Systems, Russia, St. Petersburg, June 6-10, 2011, Abstracts, p-122.

3. Makarov I.A., Zorin I.M., Sukhanova T.M., Tsvetkov N.V., Bilibin A.Yu. Nanoparticles based on polymerized micelles // 7-th International Symposium Molecular Mobility and Order in Polymer Systems, Russia, St. Petersburg, June 6-10, 2011, Abstracts, p-214.

4. Суханова Т.М., Зорин И.М., Мельников А.Б., Антонов Е.А., Билибин А.Ю. Полимеризация мицеллообразующего мономера 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната додециламмония в воде и водно-диоксановых смесях // I Всероссийский симпозиум по поверхностно-активным веществам «От коллоидных систем к нанохимии», Россия, Казань, 28 июня - 1 июля 2011, Сборник тезисов, С. 112.

5. Зорин И.М., Суханова Т.М., Мельников А.Б., Цветков Н.В., Власов П.С., Макаров И.А., Ушкова Т.С., Билибин А.Ю. Полимеризация мицеллообразующих мономеров // I Всероссийский симпозиум по поверхностно-активным веществам «От коллоидных систем к нанохимии», Россия, Казань, 28 июня - 1 июля, 2011, Сборник тезисов, С. 33.

6. Мельников А.Б., Антонов Е.А., Зорин И.М., Макаров И.А., Суханова Т.М., Билибин А.Ю. Гидродинамические свойства низкомолекулярных и полимерных полверхностно-активных веществ в растворах // I Всероссийский симпозиум по поверхностно-активным веществам «От коллоидных систем к нанохимии», Россия, Казань, 28 июня - 1 июля, 2011, Сборник тезисов, С. 89.

7. Bilibin A.Yu., Sukhanova T.M., Matuschkin N.I., Mel'nikov A.B., Zorin I.M. Polymerization of dodecylammonium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate in solvents with different dielectric constants and study of the resulting ionic complexes // 14-th IUPAC International Symposium on MacroMolecular Complexes MMC-14, Finland, Helsinki, August 14 - 17, 2011.

8. Zorin I.M., Sukhanova T.M., Ushkova T.S., Makarov I.A., Melnikov A.B., Tsvetkov N.V., Vlasov P.S., Bilibin A.Yu. Macromolecular systems based on “polymerized micelles” // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Россия, Волгоград, 25-30 сентября, 2011, Сборник тезисов, Т.2, С.128.

9. Рыжиков М.Н., Суханова Т.М., Мельников А.Б. Молекулярные свойства низкомолекулярных и полимерных поверхностно-активных веществ в различных средах // VII Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием “Современные проблемы науки о полимерах”, Россия, Санкт-Петербург, 17-20 октября, 2011, Сборник тезисов, С.68.
10. Суханова Т.М., Зорин И.М., Мельников А.Б., Билибин А.Ю. Полимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты, ионно связанной с катионным ПАВ // Третья Всероссийская школа-конференция для молодых ученых “Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты”, Россия, Москва, 23-28 октября, 2011, Сборник тезисов, С. 122.
11. Зорин И.М., Суханова Т.М., Чиркина Д.А., Матушкин Н.И., Билибин А.Ю. Полимеризация ионных мономеров в прямых и обратных мицеллах // Первая Всероссийская конференция по жидким кристаллам, Россия, Иваново, 17-21 сентября, 2012, Сборник тезисов, С. 85.
12. Мельников А.Б., Зорин И.М., Суханова Т.М., Билибин А.Ю. Самоорганизация молекул ПАВ (2-акриламидо-2-метилпропансульфонат додециламмония) и полимеров на их основе в различных средах // Первая Всероссийская конференция по жидким кристаллам, Россия, Иваново, 17-21 сентября, 2012, Сборник тезисов, С. 100.
13. Суханова Т.М., Зорин И.М., Кондратенко Ю.А., Молчанов В.С., Кульвеллис Ю.В., Лебедев В.Т., Билибин А.Ю. Синтез, свойства и полимеризация N-алкиламмоний и N-алкилтриметиламмоний 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатов // Первая Всероссийская конференция по жидким кристаллам, Россия, Иваново, 17-21 сентября, 2012, Сборник тезисов, С. 205.
14. Щербинина Т.М., Зорин И.М., Кондратенко Ю.А., Матушкин Н.И., Кульвеллис Ю.В., Андреева Л.Н., Билибин А.Ю. Мицеллообразование и полимеризация n-алкиламмоний и n-алкилтриметиламмоний 2-акриламидо-2-метилпропан сульфоноватов // Четвертая Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых “Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты”, Россия, Москва, 21-26 октября, 2012, Сборник тезисов, С. 65.
15. Bilibin A.Yu., Shcherbinina T.M., Zorin I.M. N-alkylammonium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonates: polymerization and properties of the resulting polymers // European Polymer Congress, Italy, Pisa, June 16-21, 2013, Abstracts, o6-53.
16. Zorin I., Makarov I., Matushkin N., Fetin P., Antonov Eu., Shcherbinina T., Tsvetkov N.V., Lezov A.A., Andreeva L.N., Bilibin A.Yu. Polymerization of amphiphilic ionic monomers in various polarity media // European Polymer Congress, Italy, Pisa, June 16-21, 2013, Abstracts, p3-129.
17. Shcherbinina T.M., Zorin I.M., Lebedev V.T., Khalikova A., Kondratenko Yu., Bilibin A.Yu. Polymerization of micelle-forming monomers as synthetic route to polyelectrolyte-surfactant complexes // European Polymer Congress, Italy, Pisa, June 16-21, 2013, Abstracts, p1-83.
18. Zorin I.M., Makarov I.A., Matushkin N.I., Fetin P.A., Smirnova A., Halikova A., Shcherbinina T.M., Bilibin A. Yu. Micelle-forming monomers: design, polymerization and properties of the polymers // IV International Conference on Colloid chemistry and physicochemical Mechanics (IC-CCPCM 2013), Russia, Moscow, 30 June - 5 July, 2013, Book of Abstracts, PO4K, P. 135.
19. Щербинина Т.М., Зорин И.М., Лебедев В.Т., Билибин А.Ю. Агрегатообразование и полимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатов n-алкил(триметил)аммония // Второй Всероссийский симпозиум по ПАВ, Россия, Москва, 2-4 июля, 2013, Сборник тезисов, С.15-16.