

## Свойства полиэлектролитов, полученных полимеризацией ионогенных мономеров в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия\*

И. А. Новаков,<sup>a</sup> Ю. В. Шулевич,<sup>a\*</sup> Ю. А. Захарова,<sup>b</sup> Ле Тхи Доан Чанг,<sup>a</sup> Е. Г. Духанина,<sup>a</sup> А. В. Навроцкий<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Волгоградский государственный технический университет,  
Российская Федерация, 400005 Волгоград, просп. Ленина, 28.  
Факс: (844) 223 8125. E-mail: shulevich@vstu.ru

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,  
Российская Федерация, 119992 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

Методами статического и динамического светорассеяния, вискозиметрии и дифференциальной рефрактометрии изучены свойства полиэлектролитов, полученных свободнорадикальной и матричной полимеризацией *N,N*-диметил-*N*-этил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмонийбромида, триметилметакрилоилоксиэтиламмонийметилсульфата, [*N*-бензил-*N,N*-диметил-*N*-(метакрилоилоксиэтил)аммонийхлорида в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия. Показано, что растворимость продуктов полимеризации, представляющих собой комплексы полиэлектролит—поверхностно-активное вещество (ПАВ), определяется составом реакционной смеси и химической природой мономера. Введение ПАВ в состав полимеризационной среды приводит к заметному снижению молекулярной массы образующихся полимеров.

**Ключевые слова:** ионогенный мономер, мицелла ПАВ, матричная полимеризация, полиэлектролит.

Классическая свободнорадикальная полимеризация является широко распространенным способом получения полимеров, в том числе и водорастворимых. В качестве достоинств этого метода можно отметить широкое разнообразие мономеров, простоту осуществления и высокую скорость процесса. Однако наличие обрыва цепи и побочных реакций затрудняет получение полимеров со строго заданными молекулярно-массовыми характеристиками (молекулярной массой, микроструктурой), а полидисперсность таких полимеров оказывается весьма высокой.

Решение этих проблем возможно в условиях так называемой «контролируемой радикальной полимеризации», протекающей по механизмам с переносом атома, обратимой передачи цепи и т.п. Несмотря на многочисленные преимущества, методы контролируемой радикальной полимеризации имеют также ряд недостатков и ограничений, подробно проанализированных, например, в обзорах<sup>1–3</sup>.

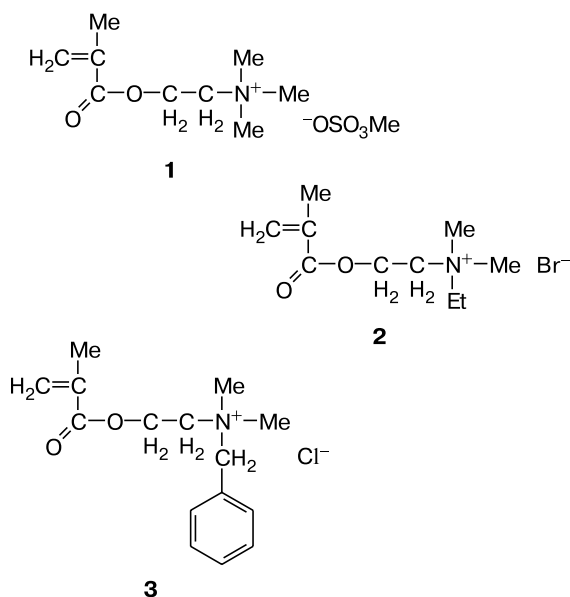
Перспективный способ получения полимеров с низким коэффициентом полидисперсности — матричная полимеризация, основные принципы которой описаны в работах<sup>4,5</sup>. Для радикальной матричной полимеризации ионогенных мономеров в водных растворах возможно использование в качестве матриц противоположно заряженных полиэлектролитов (ПЭл). В этом случае продуктами полимеризации яв-

ляются интерполиэлектролитные комплексы, нерастворимые в воде и большинстве органических растворителей, что крайне затрудняет как выделение дочернего полимера, так и регенерацию матрицы. Выделение дочернего полимера удаётся существенно облегчить, если применять в качестве матрицы мицеллы поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Ранее<sup>6–9</sup> была показана принципиальная возможность осуществления матричной полимеризации ионогенных мономеров в водных средах с использованием в качестве матрицы мицелл противоположно заряженного ПАВ. Установлено, что продукты полимеризации, по крайней мере после их растворения в воде или водно-солевом растворе, — комплексы ПЭл—ПАВ, причем свойства таких комплексов существенно отличаются от свойств аналогичных комплексов, полученных прямым смешением водных растворов компонентов<sup>7,10</sup>. Можно полагать, что обнаруженные различия в свойствах комплексов обусловлены различием свойств полимеров, синтезированных обычной радикальной полимеризацией и матричной полимеризацией в присутствии мицелл ПАВ.

Целью данной работы является изучение свойств ПЭл, полученных полимеризацией катионных мономеров — триметилметакрилоилоксиэтиламмонийметилсульфата (**1**), *N,N*-диметил-*N*-этил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмонийбромида (**2**) и [*N*-бензил-*N,N*-диметил-*N*-(метакрилоилоксиэтил)аммонийхлорида (**3**) — в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия.

\* Посвящается академику Российской академии наук В. И. Минкину в связи с его 80-летием.



### Экспериментальная часть

Ионогенные мономеры **1**, **2** и **3** получали по реакции Меншуткина путем алкилирования диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) в среде органического растворителя растворами диметилсульфата, этилбромидом и бензилхлоридом соответственно. Все реактивы были поставлены фирмой «Aldrich» (Германия).

К раствору свежеперегнанного ДМАЭМА в ацетоне (60 мас.%) при температуре от  $-5$  до  $-10$  °С и интенсивном перемешивании по каплям добавляли эквимольное количество 60%-ного раствора кватернизующего агента в том же растворителе. После смешения реагентов реакционную систему перемешивали 2 ч, затем выдерживали 2–3 суток при  $5-7$  °С. Выпавшую в осадок кристаллическую соль мономера отфильтровывали, промывали на фильтре ацетоном и сушили в вакууме ( $p_{\text{ост}} = 1.5-2.0$  Торр) при  $-20$  °С до постоянной массы.

Додецилсульфат натрия (ДДС) («Amresco», США) использовали без дополнительной очистки.

Методом классической радикальной полимеризации в водном растворе в атмосфере аргона при  $20 \pm 0.5$  °С с использованием ампульного метода получали ПЭл. В качестве инициатора применяли водный раствор *трет*-бутилпероксипропан-2-ола. Методики синтеза и очистки инициатора приведены в работе<sup>11</sup>. Для синтеза ПЭл использовали концентрацию инициатора  $1 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>. Для выделения ПЭл небольшое количество полимеризата растворяли в дистиллированной воде, диализовали и лиофильно сушили.

Матричную полимеризацию в мицеллярных растворах ДДС проводили аналогично описанному выше синтезу ПЭл, но в качестве растворителя применяли водный раствор ПАВ заданной концентрации. Использовали фиксированное мольное соотношение мономера и ПАВ ( $[M]/[PAV]$ ). Непосредственным продуктом полимеризации являются комплексы ПЭл–ПАВ, которые в зависимости от концентрации и соотношения исходных реагентов могут быть как растворимыми, так и нерастворимыми в воде. Возможность выделения индивидуального ПЭл из комплекса основана на подавлении электростатических взаимодействий в комплексе ПЭл–ПАВ при увеличении ионной силы раствора. В зависимости от агрегатного состояния продукта полимеризации применяли две различающиеся методики выделения ПЭл. Если продукт представлял собой гель, его

небольшое количество растворяли в 3.5 М растворе NaCl. Выделившийся (высолившийся) осадок ДДС отфильтровывали, а раствор ПЭл в NaCl диализовали для удаления соли. Контроль процесса очистки осуществляли, измеряя концентрацию ионов  $Cl^-$  в диализате с помощью иономеров «Мультитест-ИПЛ-513». Очищенный ПЭл лиофильно сушили.

Если продукт реакции представлял собой твердый осадок, небольшое количество сухого осадка также растворяли в 3.5 М растворе NaCl. При контакте с раствором с большой ионной силой комплекс переходил в растворенное состояние; при этом система представляла собой смесь взвешенного мелкодисперсного ДДС, стабилизированного раствором полимера. Для полного выделения ДДС в раствор добавляли  $BaCl_2$ , который связывает ДДС в нерастворимую соль — додецилсульфат бария. Далее процесс выделения ПЭл был аналогичен описанному выше. Высушенные образцы ПЭл хранили в эксикаторе над  $P_2O_5$ . Отсутствие ПАВ в выделенных образцах контролировали элементарным анализом, который проводили на приборе «Carlo Erba 1106» (Италия). Ошибка определения содержания азота и серы (в мас.%) не превышает 0.1% от измеряемой величины. По данным элементарного анализа выделенные ПЭл не содержали серы, что подтверждает полное удаление ПАВ из образцов в процессе их выделения и очистки.

Для определения состава комплекса ПЭл–ПАВ, являющегося нерастворимым продуктом полимеризации, осадок, образовавшийся в процессе полимеризации, отделяли от надосадочной жидкости, тщательно отжимали в фильтровальной бумаге и сушили на воздухе до постоянной массы.

Молекулярно-массовые характеристики всех синтезированных ПЭл определяли методом статического и динамического лазерного рассеяния света с помощью широкоугольного фотометра рассеянного лазерного света «PhotoCor FC» («PhotoCor», США) с He–Ne-лазером мощностью 10 мВт и длиной волны 632 нм в качестве источника света. Растворы перед измерениями тщательно обезпыливали путем фильтрации через мембранные фильтры «Millipore» с размером пор 0.45 мкм. Инкремент показателя преломления растворов  $dn/dc$  определяли с помощью дифференциального рефрактометра «Optilab T-rEX» («Waytt Technology») с He–Ne-лазером мощностью 2 мВт и длиной волны 632 нм в качестве источника света. При измерениях  $dn/dc$  в качестве раствора сравнения применяли растворитель, приведенный в диализное равновесие с раствором.

Для исследования свойств ПЭл готовили их растворы с использованием в качестве растворителя раствора 0.05 М NaCl. Концентрация полимеров во всех образцах, применяемых для построения диаграмм Зимма, была ниже концентрации кроссовера, составляющей  $\sim 0.1-0.15$  мас.%. Разбавление растворов проводили через 1 сутки после приготовления, а все измерения — через 2–3 ч после разбавления.

Интенсивность рассеянного света измеряли при 25 °С в диапазоне углов рассеяния  $30-140$  с шагом в  $10$ ° для серии растворов из пяти концентраций. Для определения среднемолекулярной массы ( $M_w$ ) полученные результаты обрабатывали методом двойной экстраполяции Зимма.

Автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света при исследовании динамического рассеяния лазерного света измеряли при помощи 280-канального коррелометра «PhotoCor» («Photocor», США).

Автокорреляционная функция  $g(\tau)$  связана с функцией распределения частиц по коэффициентам диффузии уравнением

$$g(\tau) = \int G(D) \exp(-Dq^2\tau) dD.$$

Решение уравнения, относящееся к классу некорректно поставленных задач, проводили методом регуляризации по Тихонову<sup>12</sup>.

Для определения характеристической вязкости растворов полимеров ( $[\eta]$ ) готовили 0.1%-ный раствор ПЭл в 0.05 M растворе NaCl. Вязкость растворов ПЭл измеряли в капиллярном вискозиметре Уббелодде ( $d = 0.54$  мм) при термостатировании (25 °C). Растворы ПЭл разбавляли непосредственно в вискозиметре, добавляя по 2 мл растворителя, тщательно перемешивая и термостатируя раствор после каждого разбавления.

Приведенную вязкость растворов ПЭл ( $\eta_{rel}$ ) рассчитывали по формуле

$$\eta_{rel} = (\tau - \tau_0)/(\tau_0 C),$$

где  $\tau_0$  и  $\tau$  — среднее время истечения соответственно чистого растворителя и раствора полимера определенной концентрации ( $c$ ),  $C$  — концентрация раствора ПЭл (%).

Все растворы ПЭл готовили за 1 сутки до проведения эксперимента.

### Обсуждение полученных результатов

Полимеризация исследуемых мономеров в мицеллярных растворах ДДС, в зависимости от соотношения  $[M]/[ПАВ]$  в реакционной среде, сопровождается формированием продуктов полимеризации, которые могут быть как растворимыми, так и нерастворимыми в воде и в водно-солевых растворах умеренной концентрации (рис. 1). Образование растворимых продуктов полимеризации наблюдается только в избытке мономеров и обусловлено, вероятно, избыточным (по сравнению с мицеллами ПАВ) заряженным полимером, входящим в состав комплексов ПЭл—ПАВ и стабилизирующим частицы комплекса в растворе. Лиофилизирующая способность ПЭл зависит от их гидрофильно-липофильного баланса и падает в ряду

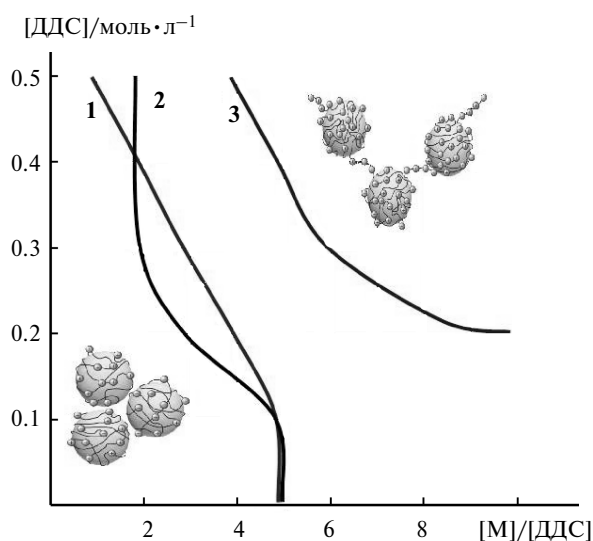
$1 > 2 \gg 3$ . Поэтому не удивительно, что избыток мономера, обеспечивающий растворимость продуктов полимеризации в растворе, максимален для соединения **3** во всем диапазоне изученных концентраций ПАВ.

Состав нерастворимых продуктов полимеризации (комплексов ПЭл—ПАВ) для **2** и **3** был определен по данным элементного анализа на основе соотношения N/S. Из таблицы 1 следует, что нерастворимые продукты полимеризации **2** в присутствии ДДС представляют собой практически стехиометричный комплекс с эквимольным содержанием полимера и ПАВ. Это полностью соответствует современным представлениям о формировании нерастворимых комплексов противоположно заряженных ПЭ и ПАВ в водных и водно-солевых растворах<sup>13</sup>.

Как видно из рисунка 1 и таблиц 1 и 2, гидрофобность мономера оказывает заметное влияние не только на области существования растворимых и нерастворимых комплексов, но и на их состав.

Из данных, представленных в таблице 2, видно, что нерастворимые комплексы **3**/ДДС являются неэквимольными по составу. Более того, состав комплекса меняется в зависимости от соотношения  $[M]/[ПАВ]$ . Так, при соотношении  $[M]/[ДДС] = 1$  состав комплекса близок к эквимольному, но незначительно обогащен ДДС, что может быть вызвано высокой гидрофобностью и низкой лиофилизирующей способностью полимера. Увеличение соотношения вплоть до семикратного избытка мономера приводит к формированию комплекса, заметно обогащенного ПЭл. По-видимому, это также связано с высокой гидрофобностью образующегося полимера, склонного к самоассоциации по гидрофобным фрагментам.

С увеличением концентрации ПАВ область составов, отвечающих образованию нерастворимых продуктов полимеризации, сужается для всех изученных



**Рис. 1.** Области образования растворимых и нерастворимых комплексов в зависимости от условий синтеза (концентраций ДДС и соотношений  $[M]/[ДДС]$ ). Области ниже кривых соответствуют образованию нерастворимых продуктов полимеризации, в области выше кривых получен однофазный полимеризационный продукт **1**, **2** или **3**.

**Таблица 1.** Данные элементного анализа и состав нерастворимых комплексов, полученных при полимеризации мономера **2** в мицеллярных растворах ДДС

[ДДС] моль·л <sup>-1</sup>	[M]	[M]/[ДДС]	Содержание (мол.%)		Состав комплекса, N/S
			N*	S	
0.1	0.1	1	0.2	0.2	1.0
	0.2	2	0.2	0.2	1.0
	0.3	3	0.2	0.2	1.0
	0.4	4	0.2	0.2	1.0
	0.5	5	0.2	0.2	1.0
0.2	0.4	2	0.2	0.2	1.0
	0.6	3	0.2	0.2	1.0
0.3	0.3	1	0.2	0.2	1.0
	0.6	2	0.2	0.2	1.0
0.4	0.4	1	0.2	0.2	1.0
	0.8	2	0.2	0.2	1.0
0.5	0.5	1	0.2	0.2	1.0

\* Здесь и в таблице 2 в стехиометричном комплексе теоретическое содержание азота равно теоретическому содержанию серы и составляет 0.2 мол. %.

**Таблица 2.** Данные элементного анализа и состав нерастворимых комплексов, полученных при полимеризации соединения **3** в мицеллярных растворах ДДС

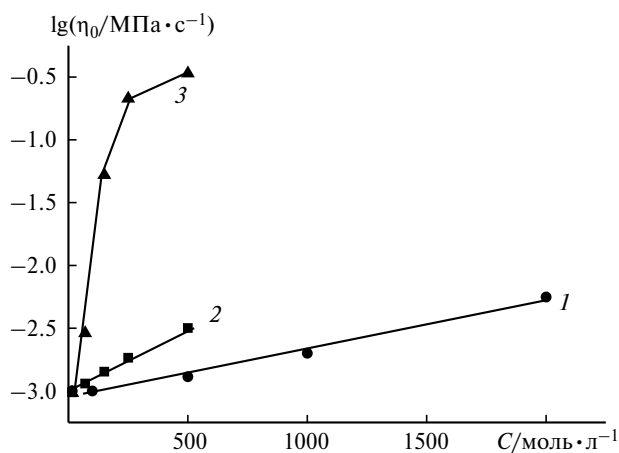
[ДДС]	[M]	[M]/[ДДС]	Содержание (мол.%)		Состав комплекса, N/S
			N	S	
0.2	0.8	4	0.2	0.1	2.0
0.2	1.4	7	0.3	0.1	3.0
0.3	1.2	4	0.2	0.1	2.0
0.3	1.5	5	0.3	0.1	3.0
0.5	0.5	1	0.2	0.3	0.4
0.5	1.5	3	0.3	0.1	3.0

мономеров. Можно полагать, что это вызвано общим ростом концентрации реагентов, приводящим к росту вязкости в системе (см. типичную зависимость вязкости смеси **1** с ДДС, приведенную на рис. 2, кривая 2), которая дополнительно увеличивается в процессе полимеризации, и возникающим из-за этого диффузионным ограничениям. Формирующийся в этих условиях растворимый комплекс может представлять своеобразный блок-сополимер, в котором имеются фрагменты, выросшие под контролем мицелл, и фрагменты, образовавшиеся в растворе.

Мы полагаем, что возможны два объяснения факта образования нерастворимых продуктов полимеризации:

— протекание обычной радикальной полимеризации в растворе с последующим связыванием образующегося полимера с противоположно заряженными мицеллами ДДС и, как следствие, образование нерастворимых комплексов ПЭ—ПАВ, состав которых определяется химической природой и концентрацией компонентов (вязкостью раствора);

— матричная полимеризация на мицеллах с образованием практически стехиометричных комплексов в сочетании с независимо протекающей в растворе обычной радикальной полимеризацией «избыточно» мономера.



**Рис. 2.** Зависимость вязкости смесей **1**/ДДС в условиях нулевого сдвига от концентрации в полулогарифмических координатах: **1** (1), ДДС (2), эквимольная смесь **1** и ДДС (3).

При этом в обоих случаях можно полагать, что «избыточный» мономер, полимеризующийся в растворе по обычному радикальному механизму, может взаимодействовать со стехиометричным комплексом, придавая ему избыточный заряд и, как следствие, обеспечивая растворимость продукта полимеризации.

Необходимо подчеркнуть, что разделение «матричной» полимеризации на мицеллах ПАВ и «радикальной» полимеризации в растворе на независимые может оказаться условным. В реальности эти процессы способны идти совместно, а «матричный» полимер может быть ковалентно связан с обычным «радикальным», например, просто за счет рекомбинации цепей.

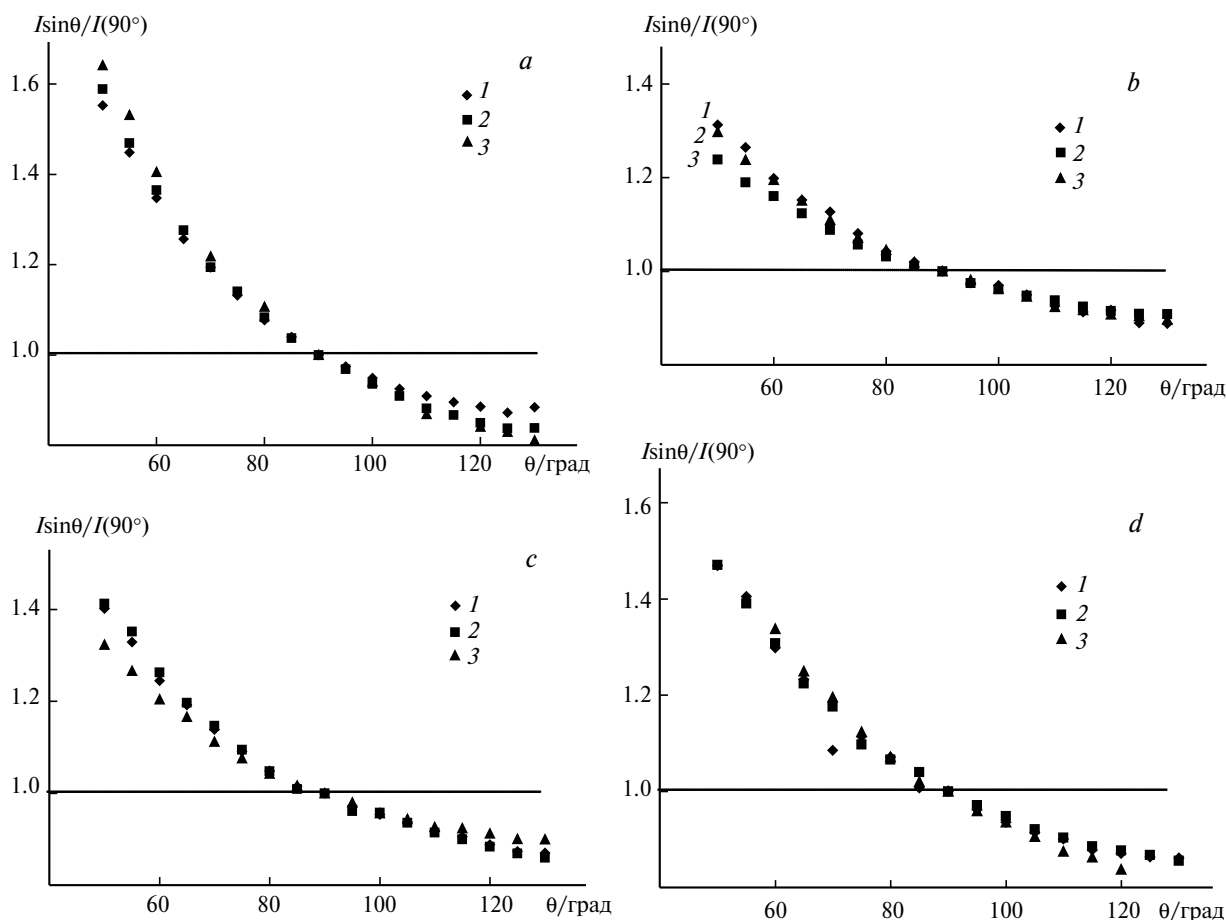
Приведенные выше данные по вязкости смесей, а также данные спектроскопии ЭПР,<sup>8,9</sup> свидетельствующие о том, что молекулы **1**, взаимодействуя с противоположно заряженными мицеллами ДДС в широком диапазоне концентраций ( $0.0015 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} < [M] < 2.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $0.015 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} < [\text{ДДС}] < 0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ), локализуются на внешней поверхности мицеллы, на наш взгляд, указывают на преимущественно матричный характер полимеризации, по крайней мере, в условиях  $[M]/[\text{ДДС}] \leq 2$ . Действительно, в результате связывания мономера с поверхностью мицеллы его концентрация на поверхности оказывается выше, чем в растворе, что может обуславливать большую скорость матричной полимеризации на мицеллах по сравнению с обычной радикальной полимеризацией в растворе.

Однако прямым доказательством матричного характера полимеризации является влияние мицелл ДДС на свойства получаемых ПЭл, детально изученные методами статического и динамического светорассеяния.

На рисунке 3 в качестве примера представлены типичные индикатрисы рассеяния для образцов, синтезированных как обычной радикальной полимеризацией, так и матричной полимеризацией мономера **2** в присутствии ДДС при различных концентрациях мономера и ПАВ. Для этих же образцов в таблице 3 приведены значения коэффициента асимметрии

**Таблица 3.** Асимметрия рассеяния  $I_{50}/I_{130}$  для ПЭл, полученных обычной радикальной и матричной полимеризацией мономера **2** в мицеллярных растворах ДДС в различных условиях

[M]/[ДДС]	[ДДС] [M]		$I_{50}/I_{130}$
	моль · л <sup>-1</sup>		
—	0	0.5	1.76
		1.6	1.90
		2.0	2.03
1	0.1	0.1	1.48
	0.3	0.3	1.36
	0.5	0.5	1.45
3	0.3	0.9	1.61
	0.4	1.2	1.64
	0.5	1.5	1.47
5	0.1	0.5	1.71
	0.3	1.5	1.72
	0.5	2.5	—



**Рис. 3.** Типичные индикатрисы рассеяния для ПЭЛ, полученных радикальной (а) и матричной (b–d) полимеризацией мономера **2** в мицеллярных растворах ДДС в различных условиях: (а)  $[M] = 0.5$  (1), 1.6 (2), 2.0 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  (3); (b)  $[M]/[DДС] = 1$ ,  $[DДС] = 0.1$  (1), 0.3 (2), 0.5 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  (3); (c)  $[M]/[DДС] = 3$ ,  $[DДС] = 0.3$  (1), 0.4 (2), 0.5 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  (3); (d)  $[M]/[DДС] = 5$ ,  $[DДС] = 0.1$  (1), 0.3 (2), 0.5 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  (3);  $C_{ПЭЛ} = 0.04\%$ ,  $[NaCl] = 0.05$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ .

( $I_{50}/I_{130}$ ), напрямую связанного с размерами рассеивающих частиц<sup>14</sup>. Качественно идентичные результаты получены для всех изученных ПЭЛ, независимо от химической природы мономера и условий полимеризации.

Совершенно очевидно, что сильная асимметрия рассеяния характерна для всех изученных образцов, независимо от способа и условий их синтеза, что указывает на большие размеры рассеивающих частиц. В то же время обращает на себя внимание резкое уменьшение асимметрии рассеяния для образцов, полученных при эквимольном составе (см. рис. 3, b, табл. 3), что свидетельствует о заметном снижении размеров полимерных частиц, полученных в присутствии ПАВ. Уменьшение содержания ПАВ в полимеризационной среде вызывает постепенный рост асимметрии, это указывает на увеличение размеров рассеивающих частиц.

Принимая во внимание, что для всех синтезированных в данной работе ПЭЛ характерна высокая асимметрия рассеяния, а следовательно, большие размеры, для расчета молекулярной массы использовали метод Зимма, результаты представлены в таблице 4.

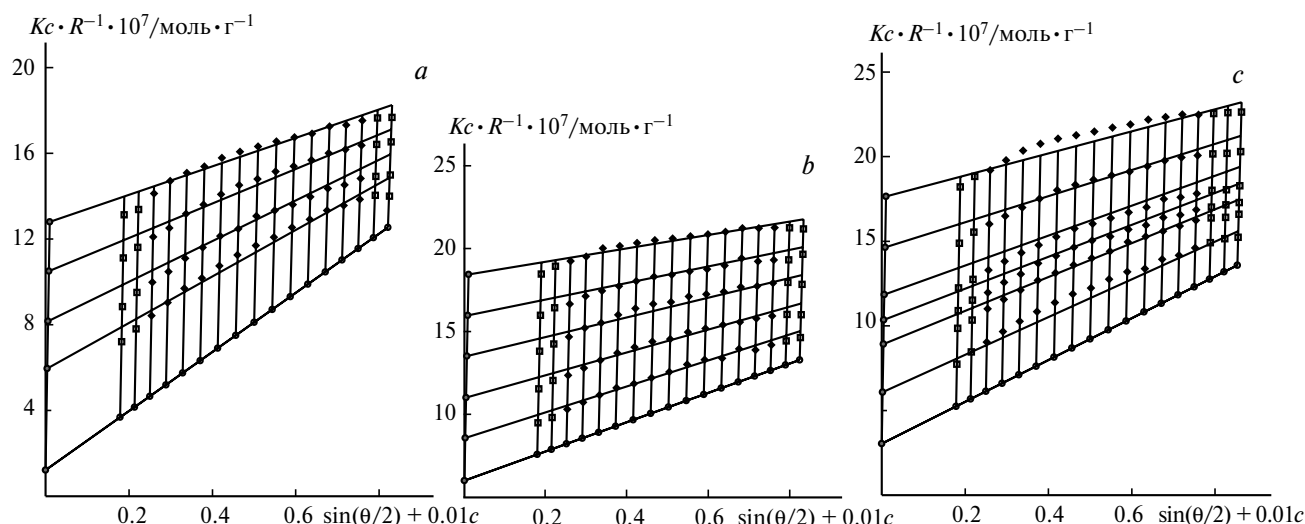
На рисунках 4, a–c в качестве характерных примеров приведены диаграммы Зимма для ПЭЛ, полу-

ченных обычной радикальной и матричной полимеризацией мономера **2** в присутствии ДДС.

Очевидной особенностью всех приведенных диаграмм Зимма является нелинейность, т.е. отклонение

**Таблица 4.** Влияние концентрации ПАВ и соотношения компонентов на молекулярно-массовые характеристики ПЭЛ, полученных обычной радикальной и матричной полимеризацией мономера **2** в мицеллярных растворах ДДС

$[M]/[DДС]$	$[DДС]$	$[M]$	$M_w \cdot 10^{-6}$	$R_g$	$A_2 \cdot 10^4$
	моль $\cdot$ л $^{-1}$			/нм	/см $^3 \cdot$ моль $\cdot$ г $^{-2}$
0	0	0.5	3.2	125	4.9
		1.6	8.2	220	5.8
		2.0	13.5	282	5.7
1	0.1	0.1	1.4	78	5.2
		0.3	1.7	80	6.2
		0.5	1.9	90	6.6
3	0.3	0.9	2.2	94	5.3
		1.2	2.3	112	7.2
		1.5	2.0	96	7.4
5	0.1	0.5	3.5	134	6.0
		1.5	3.0	124	5.9
		2.5	3.3	153	6.7



**Рис. 4.** Диаграммы Зимма для образца ПЭЛ на основе мономера **2**, полученного в условиях обычной полимеризации при  $[M] = 1.6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  (а) и для матричного ПЭЛ на основе мономера **2** при  $[M]/[\text{ДДС}] = 1$ ,  $[\text{ДДС}] = 0.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  (б) и  $[M]/[\text{ДДС}] = 8$ ,  $[\text{ДДС}] = 0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  (с). Точки, отмеченные квадратиками, исключены из расчетов; точки, отмеченные ромбиками, использованы для построения линий аппроксимаций.

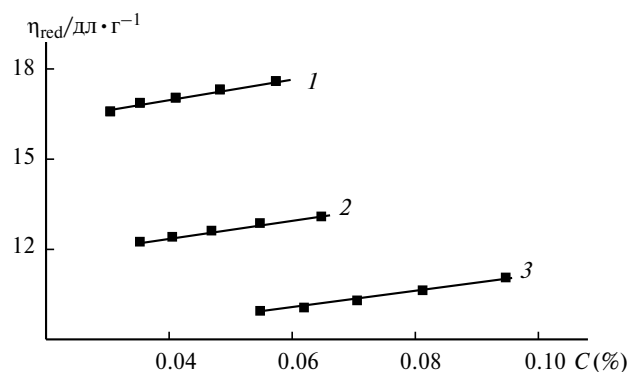
от линейности зависимостей  $Kc/R_0$  от  $\sin^2(\theta/2) + ac$ , особенно при самых малых и самых больших углах рассеяния, что может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, как показано в работах<sup>15,16</sup>, такие отклонения способен обусловить не до конца подавленный полиэлектролитный эффект (набухание). Однако, как видно из данных по приведенной вязкости для тех же полимеров в том же  $0.05 \text{ M}$  растворе  $\text{NaCl}$  (рис. 5), зависимости приведенной вязкости от концентрации являются линейными в том же диапазоне концентраций полимеров, которые были использованы для исследований методом светорассеяния. Следовательно, полиэлектролитное набухание не способно обусловить нелинейность зависимостей на диаграммах Зимма.

Второй причиной наблюдаемой нелинейности может быть широкая полидисперсность исследуемых образцов вплоть до их неоднородности, например, наличия агрегатов гигантских размеров. Действительно, как вытекает из теории, асимметрия рассеяния

прямо связана с размерами частиц: чем больше размеры рассеивающих частиц, тем больше асимметрия<sup>17</sup>. Из этого прямо следует, что частицы большего размера вносят больший вклад в рассеяние под малыми углами, а частицы меньшего размера — под большими. В то же время наличие агрегатов, размер которых в несколько раз превышает средние размеры основной фракции, на наш взгляд, делает бессмысленным определение молекулярной массы образца.

Однако, как видно из данных динамического светорассеяния, которые приведены на рисунке 6 в качестве примера для трех образцов ПЭЛ, синтезированных обычной радикальной и матричной полимеризацией мономера **2**, во всех случаях распределение частиц по размерам является унимодальным. При этом характерной особенностью приведенных (и всех остальных распределений) является зависимость положения максимума от угла рассеяния. Так, например, для образца свободнорадикального ПЭЛ (см. рис. 6, распределения *a–c*) эффективный размер рассеивающих частиц при  $50^\circ$  ( $R_{50}$ ) составляет  $59 \text{ нм}$ , а эффективный размер рассеивающих частиц при  $130^\circ$  ( $R_{130}$ ) —  $43 \text{ нм}$ . Для образца матричного ПЭЛ, полученного при эквимольном соотношении  $[M]/[\text{ДДС}]$  (см. рис. 6, распределения *d–f*),  $R_{50} = 37 \text{ нм}$ , а  $R_{130} = 31 \text{ нм}$ . Для образца ПЭЛ, синтезированного в условиях пятикратного избытка мономера (см. рис. 6, распределения *g–i*),  $R_{50}$  и  $R_{130}$  составляют  $51$  и  $41 \text{ нм}$  соответственно. Приведенные данные, по нашему мнению, свидетельствуют о широком молекулярно-массовом распределении образцов. Можно полагать, что именно полидисперсность всех изученных полимеров является основной причиной искривленности диаграмм Зимма.

Аналогичные унимодальные распределения получены и для остальных исследованных полимеров. Следовательно, во всех изученных растворах существует только один сорт частиц, а расчет молекуляр-



**Рис. 5.** Зависимости приведенной вязкости растворов ПЭЛ, полученных обычной радикальной (1) и матричной (2, 3) полимеризацией мономера **2**, от концентрации раствора: 1 —  $[M]_0 = 2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ; 2 —  $[M]/[\text{ДДС}] = 20$ ,  $[\text{ДДС}] = 0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ; 3 —  $[M]/[\text{ДДС}] = 8$ ,  $[\text{ДДС}] = 0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

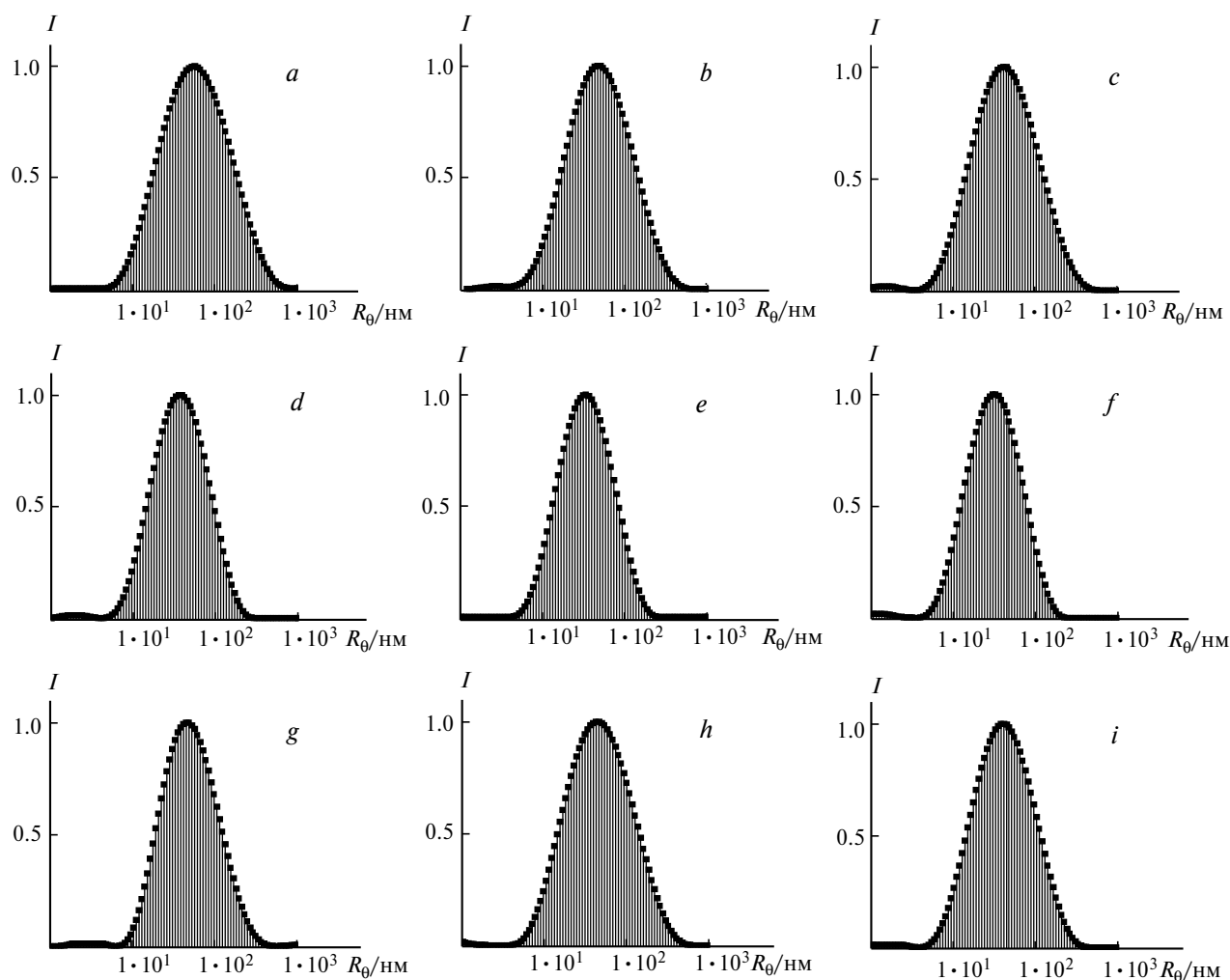


Рис. 6. Распределение частиц по размерам, которое восстановлено из автокорреляционных функций ПЭЛ, полученных обычной радикальной (*a–c*) и матричной (*d–i*) полимеризацией мономера **2**:  $[M]_0 = 2$  моль·л<sup>-1</sup> (*a–c*);  $[M]/[ДДС] = 1$ ,  $[ДДС] = 0.3$  моль·л<sup>-1</sup> (*d–f*);  $[M]/[ДДС] = 8$ ,  $[ДДС] = 0.2$  моль·л<sup>-1</sup> (*g–i*); углы рассеяния света: 50 (*a, d, g*), 90 (*b, e, h*) и 130° (*c, f, i*),  $C_{ПЭЛ} = 0.1\%$ .

ных масс этих полимеров с помощью диаграмм Зима является обоснованным. Однако необходимо отметить, что, поскольку для исследуемых ПЭЛ зависимости  $Kc/R_\theta$  от  $\sin^2(\theta/2) + ac$  являются нелинейными на малых и больших углах, то эти углы не учитывали при расчете  $M_w$ , среднеквадратичного радиуса инерции ( $R_g$ ) и второго вириального коэффициента ( $A_2$ ). Поэтому определенные таким способом молекулярно-массовые характеристики являются кажущимися. Результаты расчетов  $M_w$ ,  $R_g$  и  $A_2$  для всех изученных образцов представлены в таблицах 4 и 5.

Из данных таблиц 4 и 5 видно, что  $M_w$  образцов ПЭЛ, полученных полимеризацией в присутствии ПАВ, значительно меньше, чем  $M_w$  образцов ПЭЛ, синтезированных обычной полимеризацией, причем наиболее заметное уменьшение  $M_w$  характерно для образцов ПЭЛ, полученных при эквимольном соотношении реагентов. Увеличение отношения  $[M]/[ДДС]$  приводит к росту  $M_w$ , что косвенно подтверждает нашу гипотезу о включении избыточного мономера, вступающего в синтез по механизму обычной поли-

Таблица 5. Влияние концентрации ПАВ и соотношения компонентов на молекулярно-массовые характеристики ПЭЛ, полученных обычной радикальной и матричной полимеризацией мономеров **1** и **3** в мицеллярных растворах ДДС

$[M]/[ДДС]$	$[ДДС]$ моль·л <sup>-1</sup>	$[M]$ моль·л <sup>-1</sup>	$M_w \cdot 10^{-6}$	$R_g$ /нм	$A_2 \cdot 10^4$ /см <sup>3</sup> ·моль·г <sup>-2</sup>
<b>1</b>					
—	0	0.7	4.2	145	5.6
		1.0	6.7	192	5.5
		1.5	5.0	168	5.0
7	0.10	0.7	2.5	87	9.1
4	0.25	1.0	0.5	49	7.4
5		1.5	1.1	73	5.6
3	0.50	1.5	1.2	88	6.6
<b>3</b>					
0	0	2.0	3.2	93	2.8
6.7	0.30	2.0	1.4	76	3.9
5	0.40	2.0	1.4	83	4.3
4	0.50	2.0	1.2	76	2.8

меризации в растворе, в состав растворимых полимеризатов. Положительные значения второго вириального коэффициента свидетельствуют о том, что для всех изученных ПЭЛ 0.05 М раствор NaCl является термодинамически хорошим растворителем. С уменьшением  $M_w$  наблюдается слабо выраженная тенденция к увеличению значений  $A_2$ . Однако из литературы известно, что зависимость  $A_2$  от  $M_w$  для ПЭЛ значительно слабее, чем для незаряженных полимеров. При невысоких концентрациях поддерживающего электролита значение  $A_2$  практически не зависит от  $M_w$ , а при высоких концентрациях поддерживающего электролита зависит очень слабо<sup>18</sup>.

Данные по молекулярным массам, полученные методом статического рассеяния, согласуются с данными динамического светорассеяния: уменьшение молекулярных масс полимеров коррелирует с уменьшением их размеров. Кроме того, уменьшение искривленности зависимостей  $Kc/R$  на диаграммах Зимма и уменьшение угловой зависимости эффективно-го размера рассеивающих частиц для полимеров, синтезированных в эквимольных смесях мономер/ПАВ, дают основание предположить, что реализация полимеризации по матричному механизму приводит к снижению полидисперсности образцов. Последнее предположение, несомненно, требует подтверждения независимыми методами, такими как ГПХ.

Таким образом, в работе показано, что полимеризация катионных мономеров в присутствии мицелл додецилсульфата натрия приводит к получению растворимых и нерастворимых продуктов полимеризации, представляющих собой комплексы полиэлектролит—ПАВ. Растворимость продуктов полимеризации определяется как составом реакционной смеси, так и химической природой мономера, в частности, его гидрофобностью. Молекулярные массы полимеров, выделенных из комплексов и очищенных от ПАВ, заметно ниже молекулярной массы полимеров, синтезированных свободнорадикальной полимеризацией в отсутствие ПАВ. Данные, полученные методами статического и динамического светорассеяния, а также данные дифференциальной рефрактометрии позволяют предположить, что матричная полимеризация приводит к снижению полидисперсности полученных образцов, открывая новые возможности синтеза полимеров с заранее заданными свойствами и структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13\_03\_00822) и Министерства образования и науки Российской Федерации (базовая часть госзадания № 2014/16, проект № 1949).

### Список литературы

1. K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.*, 2001, **41**, 2921.
2. А. В. Якиманский, *Высокомолекуляр. соединения. Сер. С*, 2005, **47**, 1241 [A. V. Yakimanskii, *Polym. Sci., Ser. C (Engl. Transl.)*, 2005, **47**, 1].
3. Е. В. Колякина, Д. Ф. Гришин, *Успехи химии*, 2009, **78**, 579 [E. V. Kolyakina, D. F. Grishin, *Russ. Chem. Rev.*, 2009, **78**, 535].
4. И. М. Паписов, *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б*, 1997, **39**, 562 [I. M. Papisov, *Polym. Sci., Ser. B (Engl. Transl.)*, 1997, **39**, 122].
5. S. Polowski, *Prog. Polym. Sci.*, 2002, **27**, 537.
6. Ю. В. Шулевич, А. В. Навроцкий, О. Ю. Ковалева, В. А. Навроцкий, И. А. Новаков, *Журн. прикл. химии*, 2005, **78**, 1206 [Yu. V. Shulevich, A. V. Navrotskii, O. Yu. Kovaleva, V. A. Navrotskii, I. A. Novakov, *Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.)*, 2005, **78**, 1185].
7. Ю. В. Шулевич, О. Ю. Ковалева, А. В. Навроцкий, Ю. А. Захарова, А. Б. Зезин, И. А. Новаков, *Высокомолекуляр. соединения, Сер. А*, 2007, **49**, 2085 [Yu. V. Shulevich, O. Yu. Kovaleva, A. V. Navrotskii, Yu. A. Zakharova, A. B. Zezin, I. A. Novakov, *Polym. Sci., Ser. A (Engl. Transl.)*, 2007, **49**, 1284].
8. М. В. Мотякин, Ю. В. Шулевич, Ю. А. Захарова, А. М. Вассерман, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков, *Коллоид. журн.*, 2009, **71**, 657 [M. V. Motyakin, Yu. V. Shulevich, Yu. A. Zakharova, A. M. Vasserman, A. V. Navrotskii, I. A. Novakov, *Colloid. J. (Engl. Transl.)*, 2009, **71**, 672].
9. Ю. В. Шулевич, М. В. Мотякин, Ю. А. Захарова, Е. Г. Духанина, А. М. Вассерман, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков, *Коллоид. журн.*, 2015, **77**, 108 [Yu. V. Shulevich, M. V. Motyakin, Yu. A. Zakharova, E. G. Dukhanina, A. M. Vasserman, A. V. Navrotskii, I. A. Novakov, *Colloid. J. (Engl. Transl.)*, 2015, **77**, 108].
10. Y. V. Shulevich, G. Petzold, A. V. Navrotskii, I. A. Novakov, *Coll. Surf. A*, 2012, **415**, 148.
11. А. В. Навроцкий, Дис. канд. хим. наук, Волгоград. гос. техн. ун-т, Волгоград, 1997, 162 с.
12. А. Н. Тихонов, В. Я. Арсенин, *Методы решения некорректных задач*, Наука, Москва, 1986, 288 с.
13. E. D. Goddard, *Coll. Surf.*, 1986, **19**, 301.
14. В. Е. Эскин, *Рассеяние света растворами полимеров*, Наука, Москва, 1973, 352 с.
15. M. Hara, Jhi-Li Wu, R. J. Jerome, M. Granville, *Macromolecules*, 1988, **21**, 3330.
16. M. Hara, Jhi-Li Wu, *Macromolecules*, 1988, **21**, 402.
17. С. Р. Рафиков, В. П. Будтов, Ю. Б. Монаков, *Введение в физико-химию растворов полимеров*, Наука, Москва, 1979, 328 с.
18. A. Takahashi, T. Kato, M. Nagasava, *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, 2001.

Поступила в редакцию 18 декабря 2014;  
после доработки — 2 февраля 2015