

УДК 541.64

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В АССОЦИАТАХ ИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ МОНОМЕРОВ В ВОДЕ

Егоров В. Е., Zubov В. П.

Обсуждена радикальная полимеризация в воде ионогенных мономеров катионного и анионного типа, обладающих поверхностно-активными свойствами. В процессе полимеризации в водных растворах мономеров с низкой поверхностной активностью наряду с кинетическими явлениями, находящими объяснение в рамках представлений о гомофазном протекании процесса, наблюдаются эффекты, требующие допущения возможности ассоциации мономерных молекул. Полимеризация мономеров с высокой поверхностной активностью в мицеллярных дисперсиях отличается от процессов в растворах рядом особенностей, связанных с влиянием структурообразования мономера на кинетику полимеризации и макроструктуру образующегося полимера. Обсуждаются кинетические эффекты, вызванные возрастанием концентрации и микровязкости растворов мономера, а также изменением взаимного расположения его молекул в ассоциатах по сравнению с раствором. Приводятся примеры влияния процессов перестройки ассоциатов на кинетику процесса. Отмечается принципиальная возможность фиксации структуры ассоциатов (мицелл) посредством полимеризации.

Обсуждаются кинетические особенности процесса полимеризации в мицеллярных и везикулярных дисперсиях двухцепочечных поверхностно-активных мономеров (ПАМ), а также в монослоях на границе вода — газ.

Библиография — 118 ссылок.

Оглавление

I. Введение	2076
II. Классификация ПАМ	2077
III. Полимеризация в растворах мономеров с низкой поверхностной активностью	2077
IV. Полимеризация в мицеллярных дисперсиях ПАМ	2084
V. Полимеризация в липосомах и монослоях ПАМ	2091
VI. Перспективы использования ПАМ	2094

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие в химии полимеров широкое развитие получило направление, связанное с синтезом поверхностно-активных мономеров и изучением особенностей их полимеризации в различных средах. Применение этих соединений позволяет изучать влияние процессов ассоциации мономерных молекул на кинетику радикальной полимеризации в растворе. Здесь, с одной стороны, можно ожидать появления кинетических эффектов, связанных с образованием мицелл в водной дисперсии ПАМ (концентрационные эффекты, эффекты, связанные с появлением межфазной поверхности и другие), которые известны для ряда органических реакций в таких системах [1—4]. С другой стороны, появляется возможность изучения роли взаимной ориентации молекул или их фрагментов в химических реакциях и, тем самым, моделирования некоторых ферментативных процессов [5—7].

Из литературы известно, что на кинетику полимеризации в растворе влияют процессы ассоциации мономерных молекул, вызванной гидрофобными [8], электростатическими [9], π — π -взаимодействиями [10], а также процессы ассоциации за счет образования водородных связей между молекулами [11]. Следует ожидать проявления такого рода эф-

фектов и в мицеллярных растворах ПАМ. В настоящем обзоре не рассматриваются органические растворы ионогенных мономеров, в которых также обнаружены явления ассоциации [12—14]. Главным вниманием будет сосредоточено на мицеллярных и везикулярных дисперсиях ПАМ в воде, а также монослоях мономеров на границе вода — газ.

Практическое значение поверхностно-активных мономеров связано с синтезом соответствующих полиэлектролитов (путем гомо- и сополимеризации), которые находят применение в различных областях науки и техники в качестве сорбентов, флокулянтов, стабилизаторов эмульсий и т. п. [15]. Одним из самых новых и перспективных направлений является создание на их основе носителей для иммобилизации биологических и медицинских препаратов [16, 17]. Самостоятельное значение имеет процесс эмульсионной полимеризации с использованием ПАМ в качестве сополимеризующихся эмульгаторов [18, 19].

II. КЛАССИФИКАЦИЯ ПАМ

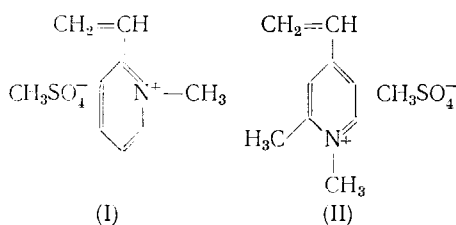
В табл. 1 приведены основные классы ПАМ и указаны их типичные представители. Как следует из табл. 1, количество известных в настоящее время поверхностно-активных мономеров достаточно велико. Отдельные ПАМ различаются природой гидрофильной части, так называемой «головки» (анионные, катионные, неионные, смешанные, комплексные), активностью полимеризующейся группы (виниловые, аллильные, акриловые, стирольные, маленовые и др.), а также длиной алифатической цепи — «хвоста».

В воде указанные соединения, являющиеся типичными органическими ПАВ, способны образовывать истинные и мицеллярные растворы [70]. Кроме того, мономеры — структурные аналоги фосфолипидов, имеющие в составе молекулы две протяженные алифатические цепи, обладают способностью формировать подобные биологическим мембранам структуры в растворе (везикулы, липосомы) [16] и на границе фаз (моно- и полислои [16]).

Еще один тип структурной организации ПАМ связан с получением в их присутствии стабильных прямых и обратных эмульсий малорастворимых соответственно в воде или масле соединений, в частности виниловых мономеров [19]. Однако в таких системах эффекты ассоциации ПАМ в явном виде не обнаружены. Поэтому, несмотря на огромное промышленное значение процесса эмульсионной полимеризации в присутствии сополимеризующихся эмульгаторов [19], он не рассматривается в данном обзоре.

III. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РАСТВОРАХ МОНОМЕРОВ С НИЗКОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Для ионогенных мономеров, не обладающих ярко выраженными поверхностно-активными свойствами, обнаружено явление организации мономерных молекул в растворе. В работах [20, 21, 70—74] изучен процесс спонтанной (в отсутствие вещественных инициаторов и других источников свободных радикалов, ионов и т. п.) полимеризации солей винилпиридина в растворе. На рис. 1, а приведена зависимость начальной скорости спонтанной полимеризации соединений на основе 2-винилпиридина или 2-метил-5-винилпиридина и диметилсульфата от концентрации мономеров в воде [71]:



Поверхностно-активные мономеры

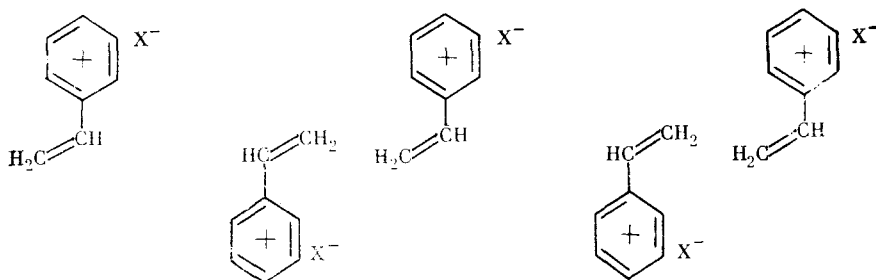
(X — анион из ряда Cl^- , Br^- , I^- , CH_3SO_3^- , M — катион из ряда Na^+ , K^+ , NH_4^+)

Мономер	Ссылки
Катионного типа	
$\left[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{N}^+(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})-\text{CH}_3 \right] \text{X}^-$	[20, 21]
$\left[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_m \text{N}^+(\text{CH}_3)_{3-m} \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \right] \text{X}^-$	[22–26]
$\left[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{R}'-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \right] \text{X}^-$	[27]
$\left[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}^+(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2-\text{C}_{12}\text{H}_{25} \right] \text{X}^-$	[28, 29]
$\left[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3 \right] \text{X}^-$	[30]
$\left[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \right] \text{Cl}^-$	[31]
$\left[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \right] \text{Cl}^-$	[32]
$\left[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \right] \text{Cl}^-$	[33]
Анионного типа	
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_n\text{H}_{2n+1}}{\text{CH}}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{SO}_3\text{Na}$	[34, 35]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OSO}_3\text{Na}$	[36]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OOC}-\underset{\text{SO}_3\text{Na}}{\text{CH}}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	[37]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\underset{\text{C}_n\text{H}_{2n+1}}{\text{N}}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{COONa}$	[38]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{COONa}$	[30]
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{CH}\equiv\text{CH}-\text{CH}\equiv\text{CH}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{COOM}$	[39, 40]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{COONa}$	[41]
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOM}$	[42, 43]
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{SO}_3\text{M}$	[44, 49]
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{NH}-\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{OSO}_3\text{M}$	[49]
$\text{CH}_2-\text{C}-\text{COOC}_n\text{H}_{2n+1}$ $\quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{COOM}$	[50]
$\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOC}_n\text{H}_{2n}-\text{OSO}_3\text{M}$ $\quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{COOC}_n\text{H}_{2n+1}$	[51]
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{M}$	[52]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Na})-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	[53]
Неионного типа	
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})-\text{C}_{10}\text{H}_{20}-\text{COO}(\text{OC}_2\text{H}_4)_m-\text{OCH}_3$	[38]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-\text{H}$	[30, 54]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	[55]

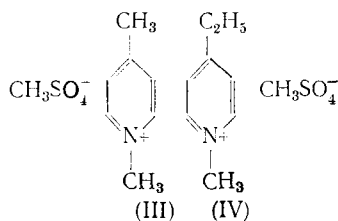
Таблица 1 (продолжение)

Мономер	Ссылки
Неионного типа	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O}-\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{HO} \end{array}$	[56, 57]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	[58, 59]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_m-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$	[60]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_n\text{H}_{2n}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_m-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	[61]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	[61, 62]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-\text{H}$	[61]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-\text{H}$	[61]
Смешанного типа	
$[\text{H}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]\text{Cl}^-$	[33]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3-\text{SO}_3^-$	[63]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$	[64]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$	[64]
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{NH}_4$	[51]
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	[65]
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOM}$	[66]
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{Na}$	[67]
Комплексного типа	
$[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-][\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2]$	[68]
$[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{O}-\text{SO}_3^-]\left[\text{HO}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CONH}_2\right]$	[69]

Вопреки ожиданию, скорость процесса в данной системе увеличивается с концентрацией мономера нелинейно, что, по мнению авторов, является следствием образования ассоциатов мономерных молекул, обладающих следующей структурой:



Такое предположение позволяет объяснить экстремальную зависимость скорости полимеризации указанных мономеров от температуры (рис. 1, б): обычное возрастание скорости процесса с ростом температуры в этом случае должно сопровождаться увеличением вклада конкурирующего процесса распада ассоциатов и, как следствие, уменьшением скорости полимеризации. Предположение об образовании ассоциатов мономерных молекул подтверждается [78] характером зависимости вязкости растворов пиридиниевых солей от их концентрации в воде (рис. 2):



Выше некоторой концентрации угол наклона прямой увеличивается, что, как известно [22], может быть связано с появлением ассоциатов ПАВ в растворе.

Влияние ассоциации мономеров на кинетику и механизм спонтанной полимеризации было продемонстрировано на примере кислых солей винилпиридина, способных в воде выше некоторой критической концентрации (ККМ) образовывать мицеллы [72—74]. На рис. 3 приведена зависимость критической концентрации мицеллообразования мономера на основе 4-винилпиридина и хлорной кислоты от концентрации инертного электролита в растворе [74]. В процессе спонтанной полимеризации во всем интервале концентраций мономера (при фиксированной концентрации электролита) ниже ККМ наблюдается образование ионена по механизму полиприсоединения [73], а выше — образование 1,2-полимера. Более детальное изучение реакций образования этих продуктов показало [27], что обе реакции протекают во всем интервале концентраций мономера, а зависимость скорости процесса от концентрации мономера для каждой из реакций в отдельности не обнаруживает излома в двойных логарифмических координатах. Это, по мнению авторов [27], свидетельствует об отсутствии влияния ассоциации мономера на кинетику полимеризации в данной системе. Однако вся совокупность данных, в том числе и данных [27], свидетельствует о том, что в ассоциированной форме мономер преимущественно подвергается полимеризации, известной для концентрированных растворов солей винилпиридина [75], тогда как в разбавленных происходит полиприсоединение [28, 29]. Необходимо также принимать в расчет мнение авторов [27, 28] о том, что при анализе реакций указанных мономеров в концентрированных растворах нужно учитывать не только эффект ассоциации, но и влияние ионной силы раствора на степень диссоциации мономерной соли и соответственно на ее поведение в реакции гомополимеризации.

Другой тип катионных мономеров — соли аллиламмония — изучен в работах [22, 23, 76, 77]. При исследовании кинетики радикальной полимеризации диметилаллиламмоний хлорида в воде были получены высокие порядки реакции по мономеру (2,9) и инициатору (0,8) [23]. Скорость

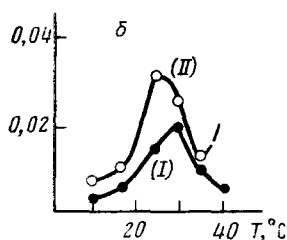
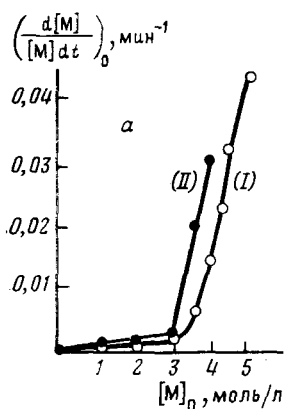


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость приведенной начальной скорости полимеризации винилпиридиновых мономеров (I) и (II) в воде, от их исходной концентрации при 50° (а), от температуры при $[M] = 4$ моль/л (б) [71]

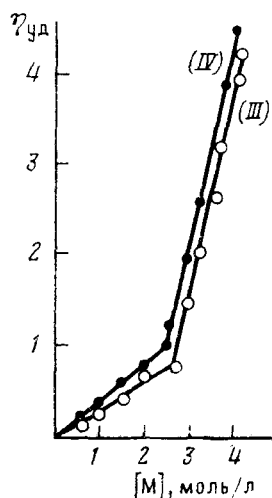


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость удельной вязкости водных растворов пиридиновых солей (III) и (IV) при 25° от концентрации [78]

процесса и вязкость раствора нелинейно возрастали с увеличением концентрации мономера. Добавление инертного электролита приводило к увеличению скорости реакции и уменьшению ее порядка по концентрации мономера. Обнаруженные эффекты являются, по мнению авторов [23], следствием электростатических взаимодействий компонентов реакции в растворе и связаны, в первую очередь, с влиянием на общую скорость процесса изменения констант реакций иницирования и роста цепи в зависимости от концентрации мономера. Однако данные [76] указывают, что существенную роль играет также изменение константы скорости обрыва цепи (K_0). Тот факт, что зависимость скорости полимеризации (V_p) от концентрации мономера ($[M]$) спрямляется в координатах $\lg V_p - \lg [M] \cdot \eta_{отн}^{0.5}$, где $\eta_{отн}$ — относительная вязкость раствора, по мнению авторов [76] однозначно указывает на определяющее влияние вязкости на константу реакции обрыва цепи и, как следствие, на общую скорость процесса. Вместе с тем обращает на себя внимание нелинейный характер зависимости вязкости водных растворов мономеров от концентрации мономерной соли [23], что может быть следствием образования ассоциатов мономерных молекул [22]. Однако этот факт в работе [23] не обсуждается.

Высокий порядок реакции по мономеру обнаружен также при изучении спонтанной (радикальной) полимеризации гидрохлорида N,N-диэтиламиноэтилметакрилата в воде [78]. Найдено, что при 60° ниже некоторой критической концентрации (2—2,5 моль) мономера скорость реакции возрастает пропорционально концентрации мономера в степени 1,2, а выше указанной концентрации — в степени 4,7. При этом увеличение концентрации мономерной соли сопровождается понижением вяз-

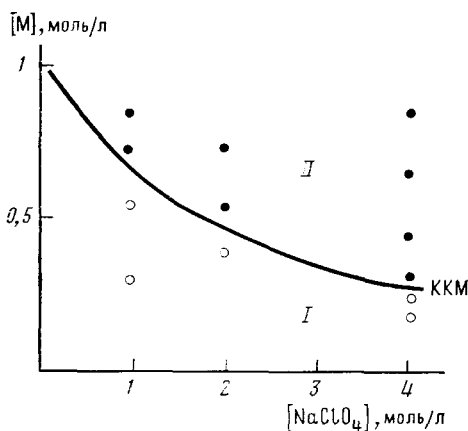


Рис. 3

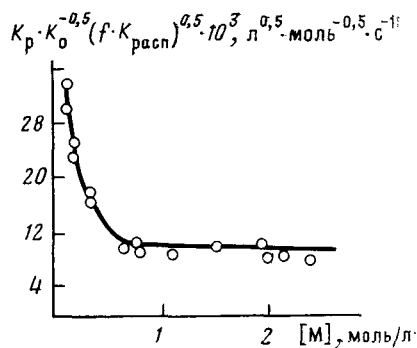


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость критической концентрации мицеллообразования соли 4-винилпиридина с хлорной кислотой от концентрации перхлората натрия в воде при 20° [74]. I — область образования полиионена, II — область образования 1,2-полимера в процессе полимеризации 4-винилпиридиний хлората при фиксированной концентрации электролита; точки соответствуют взятым концентрациям мономера и электролита.

Рис. 4. Зависимость соотношения констант скорости роста (K_p), обрыва цепи (K_o) и распада инициатора ($K_{расп}$) от концентрации мономера в воде в процессе радикальной полимеризации 2-сульфоэтилметакрилата натрия при 60°, f — фактор инициирования [34]

кости образующегося полимера, что связано, по мнению авторов [78], с появлением реакции передачи цепи на мономер. При понижении температуры процесса до 20° зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации мономера проходит через максимум. Возрастание скорости процесса с увеличением концентрации на начальном участке зависимости авторы [78] объясняют появлением в системе агрегатов мономерных молекул.

Экстремальная зависимость скорости радикальной полимеризации от концентрации мономера в воде обнаружена в случае анионного мономера — этиленсульфоната натрия [36]. Причиной возрастания скорости процесса может быть частичная нейтрализация зарядов мономера и растущего радикала в области высоких концентраций мономерной соли. Аналогичный эффект наблюдается при добавлении нейтральной соли. В то же время в разбавленном растворе ионизация компонентов реакции, приводящая к их взаимному отталкиванию, вызывает снижение скорости роста цепи. Вместе с тем нельзя не учитывать влияния ионизации радикалов также на скорость бимолекулярного обрыва цепи. Этот эффект обнаружен при радикальной полимеризации в воде другого анионного мономера — 2-сульфоэтилметакрилата натрия [34]. Наблюдавшееся на опыте при уменьшении концентрации мономера необычное для радикальной полимеризации возрастание соотношения констант скоростей распада инициатора ($K_{расп}$), роста (K_p) и обрыва цепи (K_o), где f — фактор инициирования, — $K_p(f \cdot K_{расп})^{0.5}/K_o^{0.5}$ (рис. 4) — авторы [34] объясняют влиянием ионной силы раствора на степень диссоциации мономера и растущего радикала. Уменьшение ионной силы за счет разбавления раствора, приводящее к возрастанию степени диссоциации ионогенных групп мономера и радикала, вызывает увеличение их эффективного заряда, что должно снижать как скорость роста, так и скорость бимолекулярного обрыва цепи в результате взаимного отталкивания компонентов реакций. Однако этот эффект гораздо значительнее в случае реакции между двумя радикалами (рассчитанный эффективный заряд макрорадикала равен трем), что приводит к уменьшению скорости обрыва в большей степени по сравнению со скоростью роста цепи, в результате чего общая скорость процесса увеличивается.

Влияние концентрации мономера и нейтральной соли на соотношение кинетических констант процесса полимеризации 2-сульфоэтилметакрилата натрия в воде при 60° [34]

Мономер, моль/л	NaNO ₃ , моль/л	Ионная сила	$(K_p K_o^{-0,5} / K_{расп}^{0,5}) \cdot 10^3, л^{0,5} \cdot моль^{-0,5} \cdot с^{-1}$
0,12	—	0,12	23,4
0,107	1	1,107	11,9
1,195	—	1,195	10,4

В области высоких концентраций мономера независимость скорости процесса от концентрации мономерной соли (см. рис. 4) связана по мнению авторов [34] с тем, что наблюдается полимеризация полностью недиссоциированной соли. Добавление нейтрального электролита влияет на скорость полимеризации в том же направлении, что и увеличение концентрации мономера (табл. 2).

Данные о влиянии нейтральной соли на кинетику полимеризации анионного мономера, полученные в работах [34] и [36], противоречивы. Причину этого, по-видимому, следует искать в различном влиянии ионной силы раствора на константы скорости роста и обрыва цепи для конкретных мономеров.

Отсутствие влияния нейтральной соли на кинетику радикальной полимеризации производных N,N-диалкиламиноэтилметакрилата в воде при фиксированном pH обнаружено в работе [14]. В случае полной ионизации мономера такое явление может быть связано с повышенной способностью сравнительно гидрофобных поликатионов связывать низкомолекулярные ионы уже при небольшой ионной силе раствора и тем самым нивелировать эффективный положительный заряд на конце цепи. Специально не останавливаясь на вопросе о влиянии pH раствора на кинетику радикальной полимеризации ионогенных мономеров в воде отсылаем читателя к работе [9], где этот вопрос рассмотрен подробно.

В ряде исследований отмечается возрастание скорости радикальной полимеризации ионизирующихся мономеров при увеличении полярности растворителя (в том числе при переходе от органических к водно-органическим растворам [30, 79—81]). Этот эффект, с одной стороны, объясняется в рамках электростатических взаимодействий между компонентами реакций в растворе, с другой — ассоциацией мономерных молекул [81]. Отмечается также влияние природы противоиона на процесс ассоциации и, как следствие, на кинетику полимеризации ионогенных мономеров в воде [82].

Описан процесс полимеризации ряда анионных мономеров: *n*-стирол-, этилен- и аллилсульфонатов металлов [36, 83].

При рассмотрении процесса полимеризации в водных растворах ионогенных мономеров с низкой поверхностной активностью следует учитывать, что эти системы занимают промежуточное положение между истинными изотропными растворами и коллоидными дисперсиями. Поэтому кинетические эффекты, обнаруживаемые в процессе полимеризации в таких системах сложны, а их интерпретация в значительной степени противоречива. С одной стороны, ряд особенностей находит объяснение в рамках кинетических закономерностей гомофазных реакций с учетом состояния ионогенных групп компонентов процесса (мономеров, радикалов). С другой стороны, появляются факты, не укладывающиеся в эти рамки, и требующие допущения возможности ассоциации мономерных молекул. Можно ожидать, что при переходе к типичным поверхностно-активным мономерам эффекты ассоциации будут доминировать и определять особенности кинетического поведения таких систем.

IV. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ ДИСПЕРСИЯХ ПАМ

В соответствии с общими коллоидно-химическими представлениями о поведении поверхностно-активных соединений в воде можно полагать, что в случае ПАМ, молекулы которых по своему строению сходны с типичными органическими мицеллообразующими поверхностно-активными веществами, при концентрациях их в воде выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) будет наблюдаться образование ассоциатов мономерных молекул — мицелл. Появление мицелл, с одной стороны, отражается на ряде физико-химических характеристик системы (вязкость, светорассеяние, поверхностное натяжение и др. [70, 84, 85]), а с другой, может существенно изменять скорость многих органических реакций в растворе [1, 2]. Это послужило основанием для предположения о том, что ряд особенностей процесса полимеризации ПАМ в воде также связан с формированием мицелл мономеров [27].

Одним из первых примеров полимеризации такого рода мономеров явилась полимеризация натриевых солей аллиловых эфиров α -сульфопальмитиновой и α -сульфостеариновой кислот [37]. В предварительных опытах было показано, что указанные соединения обладают способностью значительно снижать поверхностное натяжение на границе фаз, т. е. являются типичными ПАВ. В результате их радикальной полимеризации получены водорастворимые полимеры со средней степенью полимеризации 10.

В работах [86, 87] были исследованы мицеллообразующие свойства винилимидазолиевых солей и полимеров на их основе. С ростом длины алифатической цепи в мономере и полимере наблюдался переход от водорастворимых к мицеллообразующим ПАВ. Появление мицеллообразующих свойств у полимеров наблюдалось при меньшей длине алкильного заместителя, чем у мономеров. Это свидетельствует о большей гидрофобности полимеров по сравнению с соответствующими мономерами.

При исследовании радикальной сополимеризации указанных мономеров с винилпироллидоном в воде и этаноле обнаружено [88, 89], что в случае солей винилимидазолия тенденция присоединения к «своему» радикалу существенно выше для мономера, содержащего в составе молекулы больший по длине алифатический радикал и, как следствие, обладающего большей поверхностной активностью. Полагают, что это является следствием образования ассоциатов (мицелл) в растворе ПАМ. Обогащение мицелл винилимидазолиевым ПАМ по сравнению с винилпироллидоном должно способствовать предпочтительному включению первого в сополимер. В то же время относительно малая растворимость винилпироллидона в гидрофобной части мицелл уменьшает его вклад в конечный продукт. Описан также процесс сополимеризации солей винилмидазола с другими мономерами (стирол, акрилаты) [89].

При исследовании процесса радикальной полимеризации метакрилоилоксиалкиламмонийных солей с равным по величине алкильным фрагментом показано, что в некоторых случаях эффекты, связанные с ионным характером ПАМ, могут сильнее влиять на кинетику полимеризации в растворе, чем явление ассоциации [90, 91]. Отношение констант $K_p(f \cdot K_{расп})^{0,5}/K_0^{0,5}$ возрастало с уменьшением концентрации мономера в растворе тем сильнее, чем выше была длина алкильной цепи в мономере (рис. 5). Измерения электропроводности растворов мономерных солей разной концентрации характеризовали указанные ПАМ скорее как электролиты, чем детергенты. Вместе с тем не исключается «открытая» ассоциация мономерных молекул [91]. Возрастание приведенного выше отношения констант при снижении концентрации мономерной соли с гексильным радикалом (рис. 5) как и аналогичное явление в случае натриевой соли 2-сульфоэтилметакрилата (см. рис. 4), связывают с более существенным уменьшением K_0 по сравнению с K_p в результате диссоциации ионогенных групп мономера и растущего радикала при разбавлении [90]. Отсутствие такого эффекта при полимеризации мономера с этильным фрагментом объясняют понижением эффективного заряда

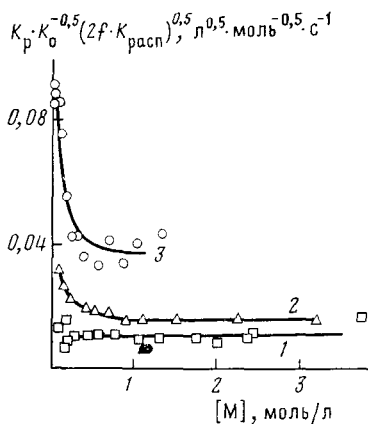


Рис. 5

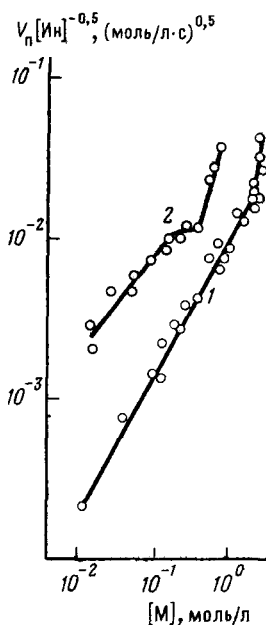


Рис. 6

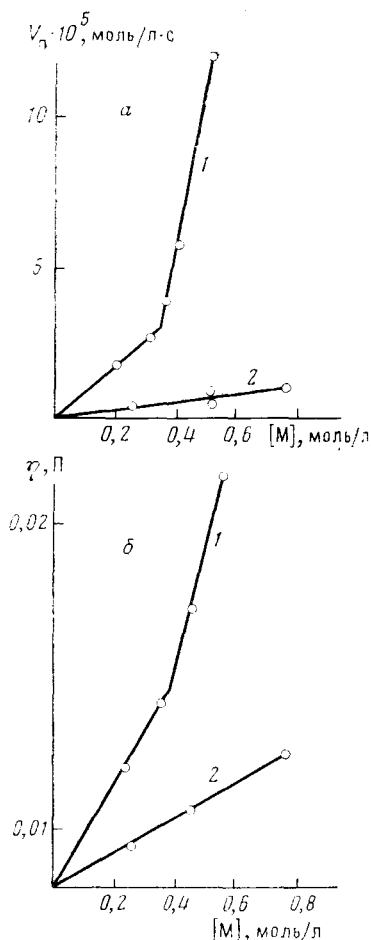
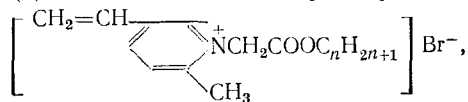


Рис. 7

Рис. 5. Зависимость соотношения констант процесса радикальной полимеризации соединений ряда: $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}^-$ при 60° от концентрации мономеров в воде [90]: $n=2$ (1), $n=3$ (2), $n=6$ (3)

Рис. 6. Отношение скорости полимеризации мономера $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}^-$ к концентрации инициатора $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при 60° как функция начальной концентрации мономера в воде [90]; $n=2$ (1), $n=6$ (2)

Рис. 7. Зависимость от концентрации мономера в воде, начальной скорости полимеризации (а) и абсолютной вязкости растворов солей (б) [95]:



где $n=10$ (1), $n=4$ (2)

аммонийной группы в результате взаимодействия последней с неподделенной парой электронов атома кислорода.

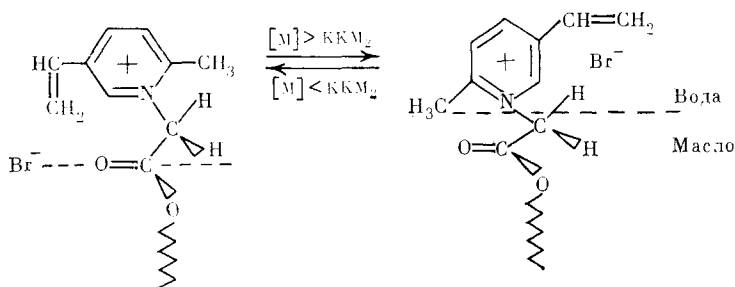
Вместе с тем авторы [90] практически исключают возможное влияние агрегации мономерных молекул на процесс полимеризации и оставляют без объяснения возрастание отношения констант в ряду мономеров по мере увеличения n от 2 до 6 (см. рис. 5). Одной из наиболее ве-

роятных причин указанного эффекта может быть ассоциация в растворе ПАМ при $n=6$. Полученные при изучении влияния концентрации мономера ($[M]_0$) в широкой области концентраций на скорость процесса (V_n) зависимости вида $V_n/[In]^{0.5} \sim [M]$, где $[In]$ — концентрация инициатора (рис. 6) имеют изломы, природа которых не обсуждается [91]. Авторы [94, 95], обнаружившие подобный эффект, связывают его с явлениями ассоциации (перестройки ассоциатов) мономерных молекул в растворе (см. ниже).

В отличие от приведенной выше вещественно-инициируемой полимеризации, описана спонтанная полимеризация метакрилоилоксиалкиламмонийных солей в воде, для которой доказан радикальный механизм [91]. Найдено, что порядок скорости полимеризации по мономеру возрастает при увеличении длины алифатической цепи в его молекуле.

Кинетические закономерности радикальной полимеризации винилпиридиниевых солей в воде исследованы в работах [92—95]. На рис. 7, а приведены зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации в воде ПАМ с короткой и длинной алифатическими цепями в молекуле. Если для первого наблюдается линейный рост скорости процесса с увеличением концентрации мономера в исследованном интервале, то для второго при некоторой концентрации обнаруживается резкое возрастание наклона прямой. Как показано в работе [94], увеличение скорости процесса сопровождается возрастанием отношения константы скорости роста к корню из константы скорости обрыва цепи — $K_p/K_o^{0.5}$, а также скорости инициирования. Корреляция обнаруженных зависимостей с результатами реологических исследований тех же растворов ПАМ (рис. 7, б) позволила авторам [94] предположить существование связи обнаруженных кинетических эффектов со структурными изменениями в растворе.

Исследование указанных систем методом ПМР подтвердило выдвинутое предположение. Как показал анализ химических сдвигов [93], если для мономера с короткой цепью в исследованной области концентраций можно предполагать присутствие только ассоциатов низшего порядка, то в случае длинноцепного мономера кроме сферических мицелл в области высоких концентраций ПАМ появляются многослойные мицеллярные агрегаты — ламели. Более высокая организация ПАМ с протяженной алифатической цепью, а также особенности расположения двойных связей мономера в мицеллах, способствующие протеканию полимеризации и могут являться причинами обнаруженных кинетических эффектов. Использование метода ПМР позволило определить конформацию молекул ПАМ на границе фаз в мицеллах [93]. На схеме показано изменение конформации молекулы в зависимости от структуры ассоциата.



В дальнейшем были обнаружены более тонкие кинетические эффекты, реализующиеся в процессе радикальной полимеризации катионных ПАМ в воде. Так, при исследовании водных дисперсий ПАМ на основе солей метакрилоилэтиламмония и аллиламмония было найдено [96, 97], что в области существования мицеллярных растворов на графике зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации мономера

имеются три участка: начальный участок линейного роста, средний участок постоянства скорости и далее новый участок роста (рис. 8, а). Три линейных участка с разным углом наклона обнаруживаются и на зависимости вязкости водных растворов мономеров от концентрации (рис. 8, б). Обращает на себя внимание удовлетворительное совпадение концентраций в точках перегибов на реологических кривых и на зависимостях «скорость—концентрация мономера». Эти данные получили следующую интерпретацию [97]. Начальный участок возрастания скорости процесса появляется в результате увеличения общего количества мономера в системе, в первую очередь в фазе сферических мицелл, ответственной за кинетику процесса в исследуемой области концентраций ПАМ (на 2 по-

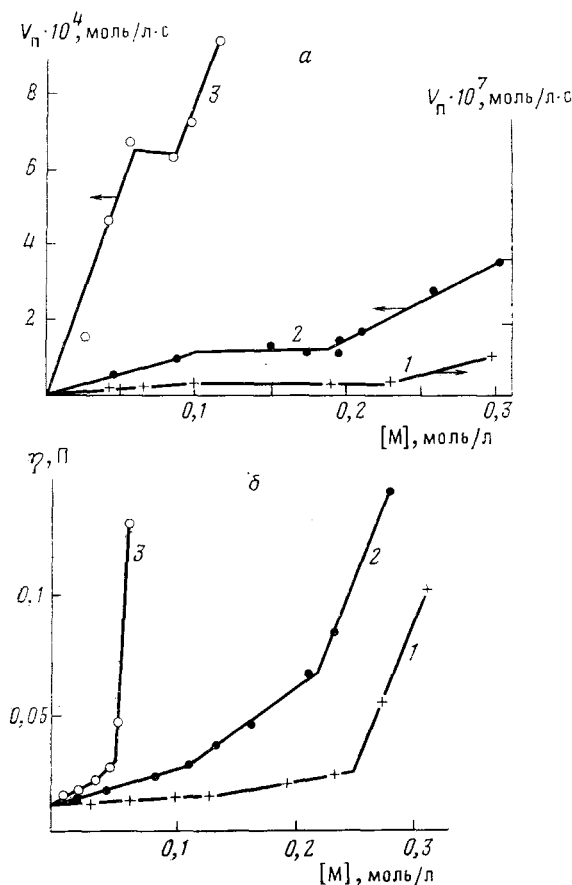


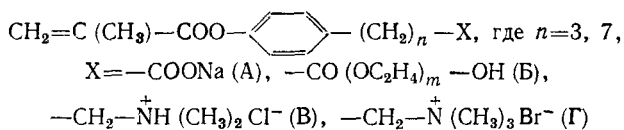
Рис. 8. Зависимость от концентрации мономера в воде начальной скорости полимеризации при 70° (а) и абсолютной вязкости при 40° (б) растворов солей [19]: $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}]\text{Br}^-$ (1), $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}]\text{Br}^-$ (2), $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}]\text{Br}^-$ (3)

рядка выше ККМ). Участок постоянства скорости соответствует появлению в системе анизотропных мицелл ПАМ (подтверждено методом ПМР [96]), в которых полимеризация практически не происходит (она наблюдается только в фазе сферических мицелл). Это связано, по мнению авторов [97], с неблагоприятным для полимеризации расположением двойных связей мономера в указанных ассоциатах. Последующее возрастание скорости процесса с ростом концентрации является следствием появления в дисперсии ассоциатов ПАМ более высокого уровня организации, а именно агрегатов мицелл—многослойных ламелей. Сближение поверхностей соседних мицелл в последних вызывает увеличение эффективной концентрации двойных связей мономера в зоне реакции и изменение их взаимного расположения.

В работе [97] приведены значения характеристической вязкости полимеров во всех трех областях концентраций ПАМ. Совпадение этих значений для продуктов, соответствующих первому и второму участкам, свидетельствует в пользу протекания процесса при этих концентрациях мономера в одной и той же фазе, в сферических мицеллах. Увеличение вязкости полимера при переходе к третьему участку является аргументом в пользу появления в системе более сложных по сравнению с мицеллами агрегатов ПАМ с большей степенью ассоциации (ламельей). Данные электронной микроскопии образцов после полимеризации подтверждают выдвинутые предположения [97]. Сравнение данных по полимеризации катионных поверхностно-активных мономеров двух типов — с акриловой и аллильной полимеризующимися группами — показывает, что в мицеллярной дисперсии, так же как и в изотропном растворе, первая обладает большей активностью в процессе полимеризации, чем вторая, вследствие чего суммарная скорость процесса в первом случае значительно выше [97].

Структурные переходы в мицеллярной дисперсии ПАМ обнаружены также для N-винил-N'-додецилимидазолий йодида [98]. Однако при радиационноиницируемой полимеризации этого мономера в концентрациях, соответствующих как истинному, так и мицеллярному растворам, с одинаковым выходом получены полимеры, обладающие, при близкой растворимости в органических растворителях, молекулярной массой, пропорциональной начальной концентрации мономера в воде. Это позволило сделать вывод об отсутствии влияния ассоциации ПАМ на морфологию и степень полимеризации образующегося полимера. По мнению авторов [98], полимеризация в мицеллярных дисперсиях указанных ПАМ протекает аналогично реакции в изотропной среде (раствор мономера). Однако этот вывод выглядит недостаточно убедительным из-за отсутствия данных по скорости полимеризации. Это не позволяет оценить влияние ассоциации мономера на кинетику процесса.

В работе [30] изучена полимеризация в воде мономеров с различными по природе гидрофильными «головками»:



В предварительных экспериментах показано, что все указанные соединения являются поверхностно-активными. Для них определены ККМ. При иницировании полимеризации ПАМ (В), $n=3$ и (Г), $n=7$, персульфатом калия были получены порядки реакции по инициатору 0,33 и 0,27 соответственно. Низкий порядок может быть связан с повышенной по сравнению с раствором концентрацией персульфат-аниона на поверхности положительно заряженных мицелл ПАМ. При использовании в качестве инициатора диметилового эфира азоизомасляной кислоты (ДАК) скорость полимеризации катионных мономеров существенно возрастала при переходе от истинного раствора в водном этаноле к мицеллярному в воде [30]. Предполагается, что это связано с обогащением мицелл ПАМ маслорастворимым инициатором.

Возрастание скорости процесса наблюдалось также при увеличении длины алкильной цепи в мономере и уменьшении концентрации последнего в растворе (область разбавленных растворов ПАМ), что коррелирует с данными, представленными на рис. 5. В области концентрированных растворов ПАВ скорость полимеризации меньше зависела от длины алифатического фрагмента в мономере, чем в разбавленном и практически не менялась при образовании мицелл мономера в системе. Последний эффект объясняется в работе [30] тем, что полимерный радикал обладает большей гидрофобностью по сравнению с соответствующим ионогенным мономером [см. 86, 87] и поэтому может независимо от состояния мономерного раствора (истинный или мицеллярный) образовывать свою мицеллу (рис. 9). Если предположить, что скорость полиме-

ризации определяется только поведением полимерных радикалов, тогда скорость процесса в некотором интервале концентраций мономера не будет зависеть от степени организации последнего. Однако выдвинутое предположение в достаточной степени спорно, поскольку на большом количестве примеров [92—97] показано существенное влияние ассоциации мономерных молекул на кинетику полимеризации в мицеллярных дисперсиях ПАМ, где, как и в обсуждаемом случае, присутствуют полимерные радикалы в виде мицелл. В действительности из данных самой работы [30] вытекает наличие существенной зависимости скорости полимеризации в данной системе от концентрации мономера (рис. 10). Аналогия приведенной зависимости с данными [97] (см. рис. 8, а) позволяет предположить наличие связи обнаруженных явлений со структурообразованием в дисперсии ПАМ.

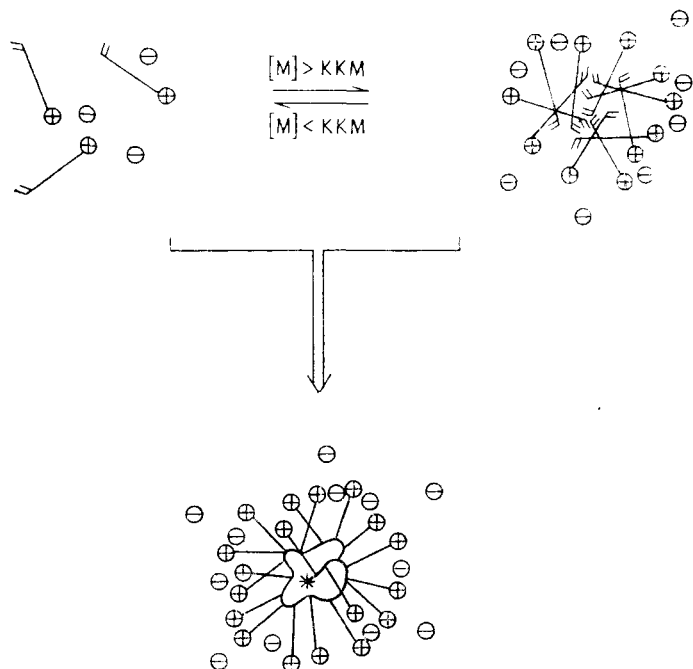


Рис. 9. Образование радикалов роста при полимеризации метакрилоилфенилалкиламмонийных солей в воде [30]

В работе [41] исследован процесс радиационно-иницируемой полимеризации 10-ундеценоата натрия в воде. Полимеризация происходит только в области концентраций мономера превышающей критическую концентрацию мицеллообразования. Это связано, вероятно, с тем, что

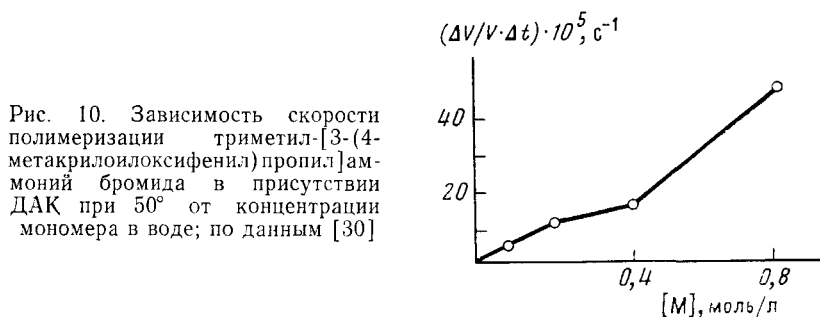


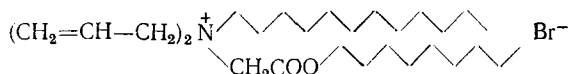
Рис. 10. Зависимость скорости полимеризации триметил-[3-(4-метакрилоилоксифенил)пропил]аммоний бромида в присутствии ДАК при 50° от концентрации мономера в воде; по данным [30]

двойные связи мономера располагаются в гидрофобном ядре мицелл таким образом, что это облегчает протекание полимеризации.

В ряде работ исследованы коллоидные свойства мономеров, в частности мицеллообразование в растворах ряда катионных, анионных и

тионных мономеров, являющихся поверхностно-активными веществами [93, 96, 99]. Описано также структурообразование и полимеризация в растворах мономеров — структурных аналогов глико- [56, 57] и фосфолипидов [100].

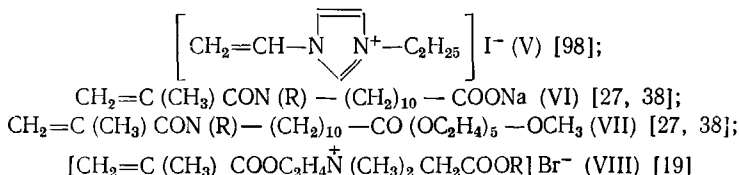
В работе [97] наряду с одноцепочечными ПАМ были исследованы катионные мономеры на основе солей диаллиламмония, имеющие в своем составе две протяженные алифатические цепи:



В связи с тем, что структура указанных соединений напоминает структуру природных фосфолипидов, в дальнейшем они будут называться липидоподобными. Зависимости начальной скорости полимеризации и вязкости водного раствора приведенных ПАМ, полученного простым растворением, от концентрации мономера в воде аналогичны зависимостям, полученным для типичных поверхностно-активных мономеров с одной алифатической цепью (см. рис. 8, а). Это свидетельствует об аналогии в поведении липидоподобных и одноцепочечных ПАМ в процессе полимеризации, а значит и в процессе ассоциации, перестройки ассоциатов мономеров в воде. При этом, как и в случае обычных ПАМ, переход от сферических к анизотропным мицеллам мономера при увеличении его концентрации сопровождается изменением порядка реакции полимеризации по мономеру от 1 до 0. Дальнейшее концентрирование приводит к появлению ламелярных образований ПАМ, что вызывает дополнительное возрастание скорости процесса, пропорциональное концентрации мономера в первой степени. Предложенное авторами [97] объяснение указанных явлений аналогично приведенному выше для одноцепочечных ПАМ.

Переход от симметрично построенного липидоподобного мономера (близкие по длине алифатические цепи) к мономеру с асимметричной гидрофобной частью (значительно различающиеся по длине алифатические заместители) вызывает уменьшение критических концентраций перестройки ассоциатов, т. е. «гидрофобизацию» ПАМ [97]. При этом повышается общая скорость процесса полимеризации, что аналогично поведению одноцепочечных ПАМ при увеличении длины алифатической цепи в молекуле.

В ряде исследований были предприняты попытки фиксации структуры мицелл посредством полимеризации. Использование мономеров:



не привело к успеху, что может быть связано, например, с необходимостью использования больших количеств инициатора, как в случае мономеров (VI) и (VII), полимеризующихся с низкой скоростью [27].

Один из первых положительных результатов, как отмечается в [27], был получен при полимеризации соединения $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COONa}$. Образующийся полимер имел структуру мицелл, что достигалось введением сшивающего агента.

Другой пример получения полимерных мицелл описан в работах [41, 102], где исследовали полимеризацию 10-ундецената натрия: $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COONa}$. Ниже ККМ данный мономер не способен к гомополимеризации, однако выше критической концентрации процесс протекает с образованием макромолекул, степень полимеризации которых равна числу молекул ПАМ, агрегированных в мицелле. Данные ЯМР подтверждают фиксацию мицеллярной структуры при полимеризации.

В цитированной выше работе [97] путем полимеризации мономера $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\dot{\text{N}}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COORB}^-$ удалось зафиксировать не только сферические мицеллы, но и ламелярные образования, что подтверждено методом электронной микроскопии.

Анализ данных по фиксации мицелл ПАМ путем полимеризации показывает, что положительный результат был достигнут либо при использовании мономеров с малоактивной группой в процессе полимеризации двойной связью, либо путем дополнительного введения сшивающего агента.

Таким образом, процесс полимеризации поверхностно-активных мономеров в водных мицеллярных дисперсиях отличается от растворной (гомогенной) полимеризации рядом особенностей, связанных, в первую очередь, с влиянием структурообразования мономерных молекул на кинетику процесса и макроструктуру образующегося полимера. Заметим, что есть системы, где это влияние в явном виде не прослеживается. Появление в растворе мицелл ПАМ вызывает, как правило, возрастание общей скорости полимеризации. Это связано, с одной стороны, с увеличением локальной концентрации мономера в ассоциатах по сравнению с изотропным раствором. С другой стороны, наблюдается изменение элементарных констант реакции, а также ее порядка по инициатору (например, за счет концентрирования последнего на противоположно заряженной межфазной границе) или по мономеру (например, в результате изменения взаимного расположения молекул ПАМ при переходе от истинного раствора к ассоциатам). Можно полагать, что роль последнего фактора существенно возрастает при переходе к структурным образованиям ПАМ с более высоким уровнем организации, чем в мицеллах, таким как везикулы (как правило мономеров, структура молекул которых сходна со структурой природных фосфолипидов) или высокоорганизованные монослои мономеров на границе вода — воздух. Еще одним фактором, влияющим на кинетику полимеризации в таких системах, является образование полимерных радикалов в виде отдельных мицелл, разделенных электростатическим барьером. Это должно приводить к увеличению общей скорости процесса по сравнению с системой, где полимер существует в виде истинного раствора, за счет уменьшения вклада бимолекулярного обрыва цепи. Это показано, например в работе [100], где радикалы индуцировали непосредственно в мицеллах ПАВ.

Наряду с собственно мицеллообразованием процесс полимеризации ПАМ в воде может существенно зависеть от укрупнения и перестройки мицелл мономера и появления ассоциатов более высокого уровня организации (ламелей). В ряде случаев посредством полимеризации удается зафиксировать структуру ассоциатов ПАМ, однако пока это скорее исключение, чем правило.

V. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ЛИПОСОМАХ И МОНОСЛОЯХ ПАМ

Это направление интенсивно развивается в последние годы, о чем свидетельствует прогрессивное возрастание числа работ, посвященных мономерным и полимерным монослоям и липосомам. Ряд обзоров достаточно полно отражает состояние дел в этой области [16, 27, 103]. Остановимся на тех моментах, которые представляются важными в контексте данной статьи. Речь пойдет о кинетических эффектах в процессе полимеризации в монослоях и везикулярных дисперсиях ПАМ.

Исследование условий полимеризации в монослое [55] показало преимущество УФ-инициирования перед вещественным, необходимость удаления кислорода воздуха и т. п. На примере мономера $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_{18}\text{H}_{37}$ установлено, что увеличение латерального давления, приводящее к изменению (упорядочению) структуры монослоя мономера на границе вода — газ может способствовать или препятствовать протеканию процесса полимеризации (рис. 11, а). На рис. 11, а видно, что по мере возрастания внешнего давления скорость полимеризации сначала увеличивается, а выше некоторого критического дав-

ления начинает уменьшаться. Обнаруженные явления авторы [55] объясняют следующим образом. При низком латеральном давлении мономер, находящийся в разупорядоченном состоянии (А) (см. схему на рис. 11, б), образует с низкой скоростью полимер (Г). При повышении давления мономер переходит в упорядоченное состояние (Б), скорость полимеризации увеличивается и результатом является полимер структуры (Д). Дальнейшее повышение давления приводит к состоянию (В), в котором мономер не способен к полимеризации в результате стерических затруднений.

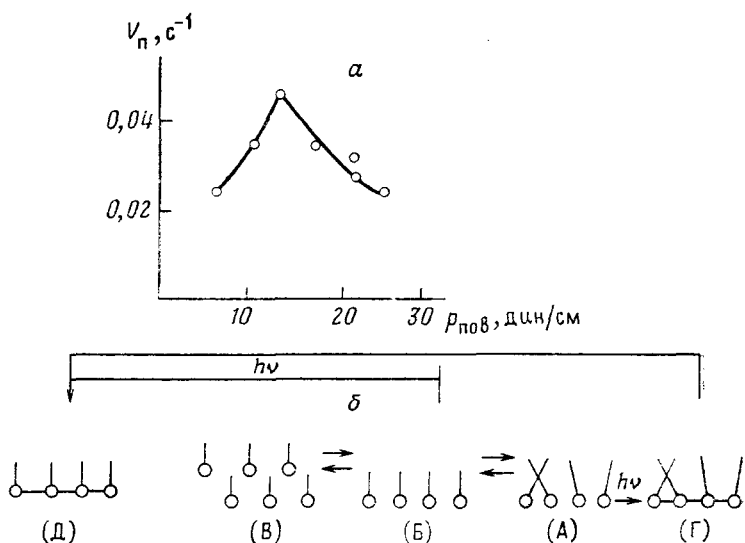


Рис. 11. Поведение октадецилметакрилата в процессе полимеризации в монослой на границе вода — азот при 23° и различном поверхностном давлении [55]; а — зависимость скорости полимеризации от давления; б — схема поведения: стрелки, направленные вправо, соответствуют снижению поверхностного давления, влево — его увеличению, знак $\xrightarrow{h\nu}$ обозначает полимеризацию под действием облучения

Прослеживается аналогия эффектов, обнаруженных при переходе из состояния мономера (Б) к (В) с данными работы [97], где в процессе упорядочения микроструктуры ассоциатов ПАМ при переходе от сферических мицелл мономера к анизотропным (по мере концентрирования водного раствора ПАМ) наблюдается изменение порядка скорости реакции полимеризации по мономеру от первого к нулевому (см. рис. 8, а). Обнаруженный эффект также обсуждался с позиций благоприятного и неблагоприятного для протекания полимеризации расположения молекул мономера на границе фаз в ассоциатах.

В работе [104] также отмечается, что при увеличении латерального давления в монослоях октадецилметакрилата наблюдается возрастание скорости полимеризации. Известны случаи, когда увеличение латерального давления вызывает уменьшение скорости полимеризации [105]. Эти явления находят свое объяснение в рамках приведенной выше схемы.

В работах [39, 106, 107] обнаружено, что полимеризация в монослоях мономеров ряда диацетиленовых карбоновых кислот типа: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_8\text{H}_{16}\text{COOH}$ происходит при 20°, если $n=11-15$, при 2°, если $n=9$ и не происходит, если $n=4-7$. Соли указанных кислот с противоионами Na^+ и K^+ полимеризуются при высоких рН, а с Li^+ и двухвалентными катионами не способны к полимеризации в этих условиях, что связано, по мнению авторов [106, 107], с различиями в плотности упаковки мономеров в монослое. Интересно отме-

тить, что соли, содержащие Li^+ , способны полимеризоваться при $\text{pH} < 6$. Это вызвано, как считают, перестройкой ассоциатов мономера, причем в этом случае образуется полимер регулярного строения. Сохранение упорядоченности монослоев в процессе полимеризации отмечается и в ряде других работ [40, 108, 109].

Исследованию водных дисперсий липосом, полученных из катионных мономеров на основе солей диаллиламмония, посвящены работы [96, 97]. Скорость радикальной полимеризации мономеров с двумя протяженными алифатическими цепями в молекуле (липидоподобных мономеров), инициированной термораспадом ДАК, в целом возрастает при переходе от дисперсий, полученных простым растворением мономера в воде, к системам, образованным путем диспергирования мономера с помощью ультразвука. При этом на зависимостях вязкости раствора от концентрации мономера перегибы, которые соответствуют, как отмечалось выше, перестройке в коллоидных дисперсиях ПАМ, исчезают. Вместе с тем известно [110], что при обработке водных дисперсий липидов и их синтетических аналогов ультразвуком наблюдается образование липосом. Все это позволило авторам [96, 97] следующим образом интерпретировать полученные результаты. При обработке ультразвуком водных дисперсий диаллиламмонийных липидоподобных ПАМ образуются липосомы мономеров, в которых уровень организации молекул существенно выше, чем в мицеллах. В первую очередь в липосомах выше эффективная концентрация мономера и более благоприятно расположены двойные связи, что и приводит к возрастанию общей скорости процесса. Вместе с тем нельзя не учитывать возможное уменьшение константы скорости обрыва цепи в результате образования высокоорганизованных слоев, где подвижность, в первую очередь латеральная, самих молекул, а тем более полимерных радикалов, существенно меньше чем в мицеллах. Практическое совпадение начальных участков зависимостей скорости полимеризации от концентрации мономера для мицеллярного раствора и дисперсии липосом позволило предположить возможность самопроизвольного образования липосомоподобных структур при сравнительно высоких концентрациях мономеров в воде, что ранее было установлено для дисперсий данных ПАМ низкой концентрации [111]. Существование ламелярных и липосомных структур этих ПАМ в мономерной дисперсии и их фиксация при полимеризации подтверждены методом электронной спектроскопии [112].

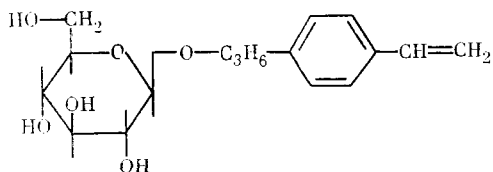
В работе [113] на примере липидоподобного аммонийного мономера: $(\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2\text{Cl}^-$ показано,

что скорость радикальной полимеризации при переходе от изотропного раствора в этаноле к везикулярной дисперсии (в воде) существенно возрастает благодаря ориентации мономера в структуре везикулы.

Таким образом, в случае двухцепочечных липидоподобных ПАМ, с одной стороны, воспроизводятся кинетические закономерности процесса полимеризации в мицеллярных дисперсиях, известные для одноцепочечных ПАМ, а с другой, появляется возможность возникновения структур более высокого порядка, сходных по строению с липосомами природных липидов. Кинетика полимеризации в таких структурах определяется в первую очередь высокой степенью упорядоченности мономерных единиц в них, следствием чего, как правило, является высокая скорость процесса. Другой особенностью этих систем по сравнению с мицеллярными является возможность их фиксации посредством полимеризации, которая практически не зависит от структуры мономера (отмечается только отрицательное влияние размера противоиона), активности полимеризующейся группы в нем, а также от способа инициирования. Чрезвычайно высокая устойчивость (во времени, к механическим и прочим воздействиям) вновь образовавшихся полимерных липосом по сравнению с исходными мономерными, отмечаемая в ряде публикаций [75, 103, 114–116], открывает широкие возможности для их применения.

VI. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПАМ

Первые работы по синтезу этого нового класса мономеров и их полимеризации в водной среде имели чисто научную задачу — получение фиксированных посредством полимеризации коллоидных (мицеллярных) структур ПАВ. Это давало надежный способ изучения формы и структуры мицеллярных образований. Кроме того новые структуры поверхностно-активных веществ оказались эффективными при исследовании микроструктуры ассоциатов. Например, применение мономера, содержащего в своем составе одновременно гликозидную и стирольную группы [56]:



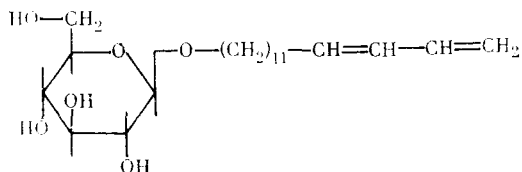
обеспечило определенные преимущества при исследовании влияния концентрации водных растворов ПАМ на процессы ассоциации (перестройки ассоциатов) мономеров, в особенности при тестировании изменений в микроструктуре мицелл.

Фиксация мицеллярных структур посредством полимеризации ПАМ кроме чисто теоретического, безусловно, имеет и практическое значение, в частности, для синтеза ионообменных смол, носителей лекарственных и биологических препаратов и т. п.

Одним из наиболее интенсивно развивающихся в последнее время направлений является синтез липидоподобных ПАМ и использование их для получения полимерных аналогов биомембран в виде монослойных пленок, липосом и везикул [16, 37, 40], моделирования с их помощью мембранных процессов [16], встраивания (включения, пришивки) в полимер биологических и лекарственных препаратов [17, 27], применяемых в биологии, биотехнологии и медицине.

Особый интерес представляет синтез ПАМ путем модификации собственно природных липидов [117] и других природных соединений [118]. Таким образом, можно, по-видимому, получать ПАМ, способные в результате гомо- и сополимеризации придавать соответствующим полимерам целый спектр уникальных качеств природных объектов.

Так, было показано [57], что включение в состав фосфолипидных липосом мономера, содержащего в своем составе углеводный фрагмент:



и последующая его полимеризация позволяют получать стабильные модели биологических мембран, способные к поверхностному «узнаванию» соответствующими белками.

В целом химия поверхностно-активных мономеров находится пока еще на начальной стадии своего развития. Однако уже показана перспективность использования этих объектов для решения целого ряда проблем теоретической и практической химии, биологии, медицины. Можно полагать, что развитие данного направления расширит известные и создаст новые области применения поверхностно-активных мономеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fendler E. J., Fendler J. H. Adv. Phys. Org. Chem., 1970, v. 8, p. 271.
2. Corsaro D. J. Chem. Ed., 1973, v. 10, p. 575.
3. Fendler J. H., Fendler E. J. In: Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. N. Y.: Acad. Press, 1975, p. 100.
4. Buntion C. A. Catal. Rev. Sci. Eng., 1979, v. 20, p. 1.
5. Jencks W. P. Ann. Rev. Biochem., 1968, v. 32, p. 639.
6. Sebba F., Wiggill J. H. J. Coll. Int. Sci., 1966, v. 21, p. 115.
7. Ochoa-Solano A., Romero G., Gitler C. Science, 1967, v. 156, p. 1243.
8. Perplies E. Ph. D. Thesis Universitet der Mainz, BDR, 1975.
9. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. В кн.: Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
10. Булатов М. А., Сукин А. В., Синицын В. В. Высокомолекул. соединения, 1978, т. 20А, с. 1400.
11. Chapiro A. Europ. Polymer J., 1974, v. 9, p. 417.
12. Гольперина Н. И., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д., Моисеев В. Д. Высокомолекул. соединения, 1976, т. 6Б, с. 384.
13. Георгиева В. Р. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ им. Ломоносова, 1974.
14. Топчиев Д. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИИХС АН СССР, 1973.
15. Hoover M. F. Macr. Sci.-Chem., 1970, v. 4A, p. 1327.
16. Bader H., Dorr K., Hashimoto K., Hupfer B., Petropoulos J. H., Ringsdorf H., Sumitomo H. In: Polymer Membranes, Berlin — Heidelberg — N. Y. — Tokyo, 1985.
17. Манабу С. В кн.: Полимеры медицинского назначения. М.: Медицина, 1981.
18. Brescia G. Dissertatione. Universitet di Pisa, Italy, 1982.
19. Орлов Ю. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ им. Ломоносова, 1985.
20. Shyluk W. S. J. Polymer Sci., 1964, v. 2A, p. 2191.
21. Каргин В. А., Кабанов В. А., Алиев К. В., Разводовский Е. Ф. Докл. АН СССР, 1965, т. 160, с. 604.
22. Топчиев Д. А., Бикашева Г. Т., Мартыненко А. И. Высокомолекул. соединения, 1983, т. 25А, с. 269.
23. Wandrey Ch., Jaeger W., Reinisch G. Acta Polymer, 1981, B. 32, S. 197.
24. Shimizu A., Hayashi T. Пат. Японии 76146586 (1976); С. А., 1977, v. 86, 141386.
25. Samour C. M., Richards M. C. Пат. США 3714256 (1973); С. А., 1973, v. 78, 160453.
26. Samour C. M., Richards M. C. Пат. США 3879447 (1975); С. А., 1975, v. 83, 148031.
27. Martin W., Ringsdorf H., Thunig D. In: Polymerization of Organized Systems. Midl. Macr. Monogr., 1977, v. 3, p. 175.
28. Salamone J. C., Ellis F. J., Israel S. C. Amer. Chem. Soc., Polymer Prepr., 1972, v. 13, p. 276.
29. Paleos C. M. J. Polymer Sci. Polymer Letters. Ed., 1977, v. 15, p. 535.
30. Siol W. Dissertation, Universitet der Mainz. BRD, 1979.
31. Killam H. S. Пат. США 4017440 (1977); С. А., 1977, v. 86, 190853.
32. Samour C. M., Richards M. C. Пат. США 3928423 (1975); С. А., 1976, v. 84, 136683.
33. Samour C. M., Richards M. C. Пат. США 3936492 (1975); С. А., 1976, v. 84, 136683.
34. Kangas D. A. J. Polymer Sci., 1970, v. 1A, p. 1813.
35. Kanna Sh., Kotani E., Hayashi Yo., Narita Yo. Пат. Японии 8029549 (1980); С. А., 1980, v. 93, 73631.
36. Breslow D. S., Kutner A. J. Polymer Sci., 1958, v. 27, p. 295.
37. Bistline R. G., Stirton A. J., Weil J. K., Port W. S. J. Amer. Oil. Chem. Soc., 1956, v. 33, p. 44.
38. Kammer U., Elias H.-G. Koll. Z.-Z. Polym., 1972, B. 250, S. 344.
39. Ringsdorf H., Day D. J. Polymer Sci., Polymer Letters. Ed., 1978, v. 16, p. 205.
40. Tieke B., Wegner G., Naegel D., Ringsdorf H. Angew. Chem., 1976, B. 15, S. 764.
41. Larrabee C. E., Sprague E. D. J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed., 1979, v. 17, p. 749.
42. Bartl H., Becker W. Пат. ФРГ 1040797 (1958); С. А., 1960, v. 54, 20275.
43. Shinizu K., Ozeto O. Пат. Японии 76105986 (1976); С. А., 1977, v. 86, 18071.
44. Kozuka K., Kobaychi S., Watanabe A., Iki Ya. Пат. ФРГ 2347438 (1974); С. А., 1977, v. 86, 30277.
45. Ohashi T., Fujii S., Sugahara K., Kobayashi Sh., Kozuka K. Пат. Японии 7589326 (1975); С. А., 1976, v. 85, 5201.
46. Ohashi T., Fujii S., Sugahara K. Пат. Японии 7632522 (1976); С. А., 1976, v. 85, 47304.
47. Shinizu A., Hayashi T. Пат. ФРГ 2535169 (1976); С. А., 1976, v. 84, 165965.
48. Kotani E., Hayashi Yo., Narita Yo. Пат. Японии 7856616 (1978); С. А., 1978, v. 89, 113088.
49. Kitabayashi H., Shimizu Si., Wakesy Yo. Пат. Японии 8038821 (1980); С. А., 1980, v. 93, 72955.
50. Kitabayashi H., Wakesu Yo. Пат. Японии 7983984 (1979); С. А. 1979, v. 91, 212718.
51. Ide K., Makino Y., Miura K. Пат. Японии 7440388 (1974); С. А., 1975, v. 82, 31766.
52. Праведников А. Н., Грицкова И. А., Малюкова Е. Б., Симакова Г. А., Несмелова С. В., Кабанов В. А., Zubov B. P., Егоров В. В. А. с. СССР 1043149 (1983); Б. И. 1983, № 35, с. 108.

53. Праведников А. Н., Грицкова И. А., Малюкова Е. Б., Симакова Г. А., Несмелова С. В., Кабанов В. А., Зубов В. П., Егоров В. В. А. с. СССР 1043150 (1983); Б. И., 1983, № 35, с. 108.
54. *Farbwerke Hoechst*. Пат. Великобритании 956800 (1964); С. А., 1964, v. 61, 4554.
55. Naegele P., Achermann V., Inacker O., Ringsdorf H. Koll. Z.-Z. Polym., 1971, B. 249, S. 1118.
56. Chung D. C., Kostelnik R. J., Elias H.-G. Makromol. Chem., 1977, v. 178, p. 691.
57. Волкова Л. В., Русанова Е. Е., Евстигнеева Р. П. Биооргани. химия, 1984, т. 10, с. 957.
58. Imper. Chem. Ind. Пат. Франции 1541982 (1968); С. А., 1969, v. 71, 14434.
59. Imper. Chem. Ind. Пат. Франции 1541974 (1968); С. А., 1969, v. 71, 22550.
60. Biggin J. S. Европ. пат. 41871 (1981); С. А., 1982, v. 96, 87452.
61. Yoshimura N., Tamura M. Пат. Японии 7879883 (1978); С. А., 1978, v. 89, 198242.
62. Dickstein J. Пат. США 4075411 (1978); С. А., 1978, v. 89, 7740.
63. Hart R., Timmerman D. J. Polymer Sci., 1958, v. 28, p. 638.
64. Yoshika T., Miguchi R., Ishikura Sh., Ishii K. Пат. США 4403065 (1983); С. А., 1983, v. 99, 214250.
65. Witt E. Пат. Бельгии 894897 (1983), С. А., 1983, v. 99, 54247.
66. Deutch J. H. Пат. США 4224455 (1980); С. А., 1981, v. 94, 31297.
67. Ohashi T., Fujii S., Sugahara K. Пат. Японии 7630284 (1976); С. А., 1976, v. 85, 74305.
68. Samour C. M. Пат. США 3759982 (1973); С. А., 1974, v. 81, 4351.
69. Samour C. M. Пат. США 3925442 (1975); С. А., 1976, v. 84, 60127.
70. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. В кн.: Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982, с. 280.
71. Kabanov V. A., Aliev K. V., Kargina O. V., Patrikeeva T. I., Kargin V. A. J. Polymer Sci., 1967, v. 16C, p. 1079.
72. Mielke J., Ringsdorf H. Ibid., 1970, v. 31C, p. 107.
73. Mielke J., Ringsdorf H. Makromol. Chem., 1972, v. 153, p. 307.
74. Martin W., Ringsdorf H., Rotter H., Sutter W. Ibid., 1975, v. 176, p. 2029.
75. Патрикеева Т. И., Нечаева Т. Е., Мустафаев М. И., Кабанов В. А., Каргин В. А. Высокомолекуляр. соединения, 1967, т. 9А, с. 332.
76. Топчиев Д. А., Нажметдинова Г. Т. Там же, 1983, т. 25А, с. 636.
77. Wandrey Ch., Jaeger W., Reinisch G. Acta Polymer., 1981, B32, S. 257.
78. Логина Н. Н., Гавурина Р. К., Александрова М. Л. Высокомолекуляр. соединения, 1969, т. 11Б, с. 643.
79. Гольперина Н. И., Гугунова Т. А., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Там же, 1975, т. 17А, с. 1455.
80. Ringsdorf H. Amer. Chem. Soc., Polymer Prepr., 1974, v. 15, p. 462.
81. Георгиева В. Р., Зубов В. П., Кабанов В. А., Каргин В. А. Докл. АН СССР, 1970, т. 190, с. 1128.
82. Ringsdorf H. Makromol. Chem., 1977, v. 178, p. 89.
83. Wiley R. H., Reed S. F. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 271.
84. Fisher L. R., Oakenfull D. G. Chem. Soc. Rev., 1977, v. 6, p. 27.
85. Lange H. Tens. Deterg., 1975, v. 12, p. 27.
86. Salamone J. C., Israel S. C., Taylor P., Snider B. Polymer, 1973, v. 14, p. 639.
87. Salamone J. C. Amer. Chem. Soc., Polymer Prepr., 1973, v. 14, p. 778.
88. Salamone J. C. J. Polymer Sci., Symp. Ser., 1974, v. 45, p. 65.
89. Salamone J. C. J. Polymer Sci., Polymer. Chem. Ed., 1974, v. 13, p. 161.
90. Ringsdorf H., Thunig D. Makromol. Chem., 1977, v. 178, p. 2205.
91. Thunig D. Dissertation, Universitet der Meina, BRD, 1975.
92. Егоров В. В., Костромин С. Г., Симакова Г. А., Титкова Л. В., Древаль В. Е., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. Деп. ВНИИТИ, 13.2.79, № 551-79.
93. Егоров В. В., Шапиро Ю. Е., Зубов В. П., Дозорова Н. П. Коллоид. журн., 1981, № 1, с. 178.
94. Егоров В. В., Зубов В. П., Голубев В. Б., Шапиро Ю. Е., Древаль В. Е., Титкова Л. В., Кабанов В. А. Высокомолекуляр. соединения, 1981, т. Б11, с. 803.
95. Егоров В. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1979.
96. Батракова Е. В., Орлов Ю. Н., Егоров В. В., Зубов В. П., Титкова Л. В., Шапиро Ю. Е., Кабанов В. А. Коллоид. журн., 1985, № 1, с. 130.
97. Егоров В. В., Батракова Е. В., Орлов Ю. Н., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолекуляр. соединения, 1985, т. 27Б, с. 87.
98. Paleos C. M., Voliotis S., Margomenon-Leonidopoulou G. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, p. 3463.
99. Ringsdorf H. Makromol. Chem., 1975, v. 176, p. 2029.
100. Henglein A., Proske Th. Makromol. Chem., 1978, v. 179, p. 2279.
101. Nakay T., Nakai Sh., Imoto M. Makromol. Chem., 1976, v. 177, p. 1973.
102. Paleos C. M., Stassinopoulou C. J., Malliaris A. J. Phys. Chem., 1983, v. 87, p. 251.
103. Kunitake T. J. Makromol. Sci.-Chem., 1979, v. 13A, p. 587.
104. Hatada M., Nishii M., Hirota K. Macromolecules, 1975, v. 8, p. 19.
105. Letts S. A., Fort T., Lando J. B. J. Colloid Int. Sci., 1976, v. 56, p. 64.
106. Day D., Ringsdorf H. Amer. Chem. Soc., Polymer Prepr., 1978, v. 79, p. 176.
107. Ringsdorf H. Makromol. Chem., 1979, v. 180, p. 1059.
108. Beredjick N., Burlant W. J. J. Polymer Sci., 1970, v. 1A, p. 2807.

109. Gross L., Ringsdorf H., Schupp H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1981, v. 20, p. 305.
110. Szoka F., Papahadjopoulos D. *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.*, 1980, v. 9, p. 467.
111. Лукин Ю. В., Адаменкова М. Д., Картусов С. Н., Ланишина Л. В., Егоров В. В., Шапиро Ю. Е., Зубов В. П. *Журн. физ. химии*, 1984, т. 58, № 9, с. 27.
112. Егоров В. В., Батракова Е. В., Барнаков А. Н., Титкова Л. В., Демин В. В., Зубов В. П. *Высокомолекуляр. соединения*, 1982, т. 5Б, с. 370.
113. Reed W., Gutermann L., Tundo P., Fendler J. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, v. 106, p. 1897.
114. Koch H., Ringsdorf H. *Makromol. Chem.*, 1981, v. 182, p. 255.
115. Wagner N., Dose K., Koch H., Ringsdorf H. *FEBS Letters*, 1981, v. 132, p. 313.
116. Hupfer B., Ringsdorf H., Schupp H. *Chem. Phys. Lipids*, 1983, v. 33, p. 355.
117. Helferich B., Hofmann H. *J. Chem. Ber.*, 1952, B. 83, S. 175.
118. Regen S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 791.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова,
Химический факультет