

УДК 541(515+64) : 542.952

© 1991 г. В. В. Егоров, С. Ю. Зайцев, В. П. Зубов

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ, СПОСОБНЫХ К АССОЦИАЦИИ В ВОДЕ

Обзор

Обсуждаются особенности радикальной полимеризации ионогенных поверхностно-активных мономеров, способных к образованию ассоциатов в воде, в объеме и на поверхности. На примере соединений с низкой поверхностной активностью продемонстрировано влияние образования флюктуационных ассоциатов мономерных молекул на скорость полимеризации. В случае мицеллообразующих соединений рассмотрены особенности полимеризации в мицеллах разного типа. На примере моно- и полислойных образований липидоподобных соединений показана возможность фиксации ассоциатов мономеров посредством полимеризации, что открывает большие возможности для их применения. Во всех системах прослежено влияние структуры ассоциатов, определяемой способом их получения, строением мономера, его концентрацией, на кинетику полимеризации. Установлена универсальная зависимость приведенной скорости полимеризации от концентрации ионогенного мономера, способного к ассоциации в воде.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы проявляется значительный интерес к созданию высокоорганизованных полимерных систем, имеющих коллоидные размеры частиц. Эти системы, структурно подобные биологическим мембранам, с одной стороны, представляются важными для моделирования некоторых функций таких мембран, а с другой — перспективны как материалы и функциональные элементы для молекулярной электроники, информатики, биотехнологии, медицины [1–3]. Указанные мемброноподобные полимеры обычно получают путем радикальной полимеризации в ассоциатах поверхностно-активных мономеров (ПАМ), что делает актуальной задачу исследования особенностей полимеризации в таких системах. Знание этих особенностей необходимо для управления процессом синтеза полимеров с заданной структурой и свойствами. Полимеризация в ассоциатах ПАМ различной структуры представляет и большой общенациональный интерес как полиреакция в организованных системах с закономерно варьируемой структурой. Накопленный материал в данной области является предметом обсуждения в настоящей работе. При этом основное внимание уделено ассоциатам ионогенных ПАМ в воде и на границе раздела вода — газ, хотя чрезвычайно важной областью является также полимеризация в ассоциатах ПАМ в органических средах [4, 5].

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В АССОЦИАТАХ МОНОМЕРОВ С НИЗКОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Для лучшего понимания особенностей полимеризации в ассоциатах ПАМ полезно сначала рассмотреть имеющиеся в литературе данные по полимеризации ионогенных мономеров, имеющих низкую поверхностную активность, но способных к образованию в воде флюктуационных ассоциатов. При исследовании полимеризации метакрилоилэтилсульфоната натрия в разбавленных водных растворах было найдено, что с уменьшением

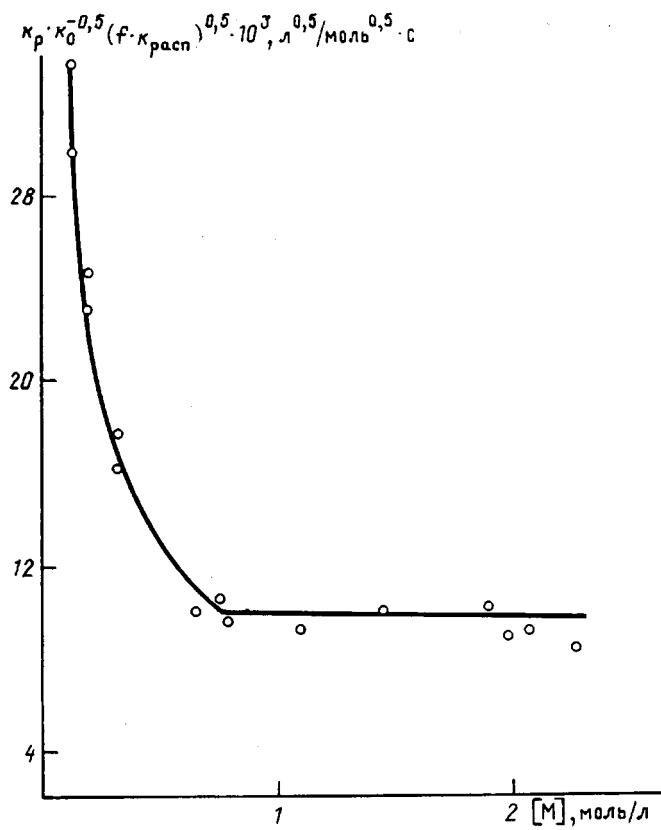


Рис. 1. Зависимость соотношения констант скорости процесса радикальной полимеризации 2-сульфоэтилметакрилата от концентрации мономера в воде при 60° [6]

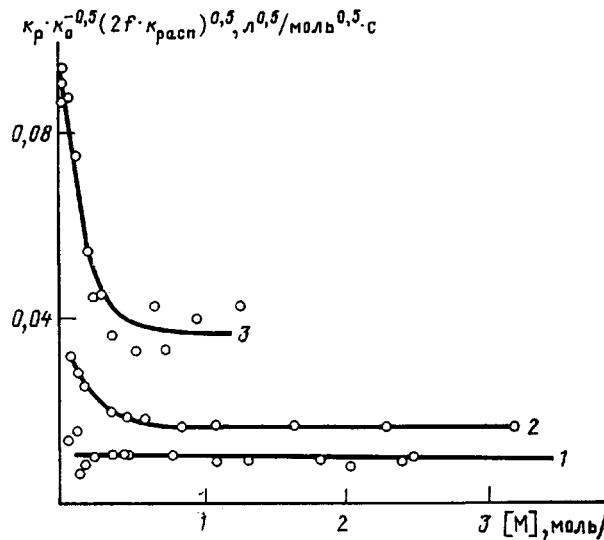


Рис. 2. Зависимость соотношения констант скорости процесса полимеризации соединений ряда $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ от концентрации мономеров в воде при 60°. $n=2$ (1), 3 (2), 6 (3) [7]

концентрации раствора мономера приведенная скорость его полимеризации вначале остается неизменной, а начиная с некоторой области концентраций возрастает (рис. 1) [6]. Это явление связывается с увеличением степени диссоциации ионогенных групп мономера и радикала роста в процессе разбавления. На основании полученных данных автор работы [6] пришел к заключению, что суммарный заряд радикала роста в исследуемой области концентраций заметно выше заряда мономера. Это вызывает снижение k_o в процессе разбавления в большей степени, чем k_p , что и приводит к повышению полимеризации.

Аналогичный эффект найден в растворах метакрилоилэтиламмонийных солей низкой концентрации [7] (рис. 2). Трактовка эффекта сходна с приведенной выше, однако она не объясняет ни его отсутствия в случае мономера с коротким алифатическим фрагментом в молекуле (кривая 1), ни его появления и последующего увеличения, а также повышения скорости на участке ее постоянства при переходе к мономерам с более протяженным алифатическим радикалом.

Эти явления обсуждаются в работе [8]. Предполагается, что в процессе полимеризации длинноцепных мономеров возможно выделение их радикалов роста из раствора в виде отдельных глобул, т. е. переход к гетерогенному механизму реакции обрыва цепи. Это должно отразиться как на величине k_o , так и на ее изменении при варьировании концентрации раствора. В частности, разбавление раствора должно приводить к возрастанию степени диссоциации ионогенных групп на поверхности таких глобул, вызывая увеличение их заряда (дзета-потенциала). Результатом этого должно быть уменьшение вероятности их столкновения, т. е. дополнительное понижение величины k_o и, как следствие, повышение приведенной скорости полимеризации.

Рассмотрим область более высоких концентраций ионогенных мономеров в воде. В ряде исследований показано, что здесь приведенная скорость полимеризации сначала постоянна в широком интервале концентраций мономера (рис. 1, 2), что объясняется неизменностью заряда и структуры реагирующих частиц. Далее в ряде случаев наблюдается ее возрастание по мере концентрирования раствора мономера. Такой характер зависимости был найден для некоторых ионогенных мономеров, в частности для солей винилпиридиния и диалкилдиаллиламмония [9–11] (рис. 3). В указанных работах было предложено несколько трактовок полученной зависимости: одни отдают предпочтение изменению k_p и v_n [10], другие – изменению k_o с ростом концентрации мономера [11]. По нашему мнению, все эти изменения связаны с ассоциацией молекул мономера, о чем свидетельствует характер зависимости вязкости реакционной среды от концентрации. К аналогичному мнению пришли авторы работы [12], также обнаружившие, что в области средних концентраций водных растворов ионогенных мономеров порядок реакции по мономеру выше единицы (табл. 1).

В ряде исследований приводятся данные, указывающие на возможное изменение порядка реакции полимеризации по инициатору при переходе от раствора к ассоциатам мономера [7, 10, 16, 17]. В работе [17] уменьшение этой величины ниже 0,5 связывают с появлением обрыва на первичных радикалах, например анион-радикалах, адсорбированных на поверхности положительно заряженных ассоциатов мономеров. Однако общий кинетический механизм, описывающий эти явления, в литературе отсутствует.

В работе [12] изучена полимеризация гидрохлорида N, N-диэтиламиноэтилметакрилата при комнатной температуре в области его высококонцентрированных растворов в воде. Найдено, что зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера проходит через максимум (рис. 4). Начальный участок роста скорости процесса авторы относят к области существования ассоциатов ПАМ, а последующее ее падение связывают с увеличением вязкости системы, по всей видимости, приводящей к замедлению диффузии молекул мономера к радикалам роста. Однако эта трактовка приводится без каких-либо доказательств. Аналогичный ха-

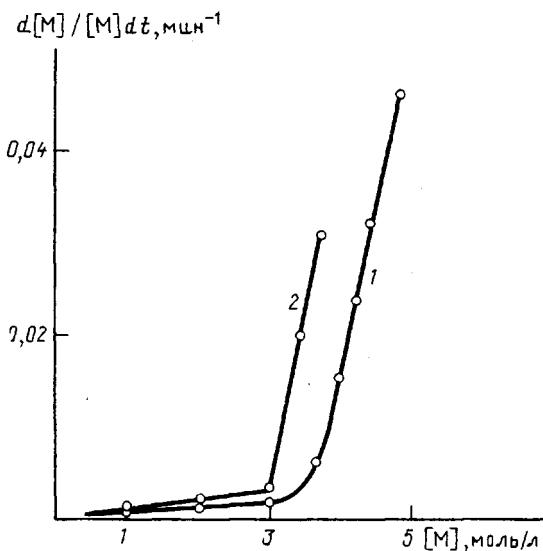


Рис. 3. Зависимость приведенной скорости полимеризации N-метил, 2-винилпиридиний метилсульфата (1) и N-метил, 2-метил, 5-винилпиридиний метилсульфата (2) от концентрации мономера в воде при 50° [9]

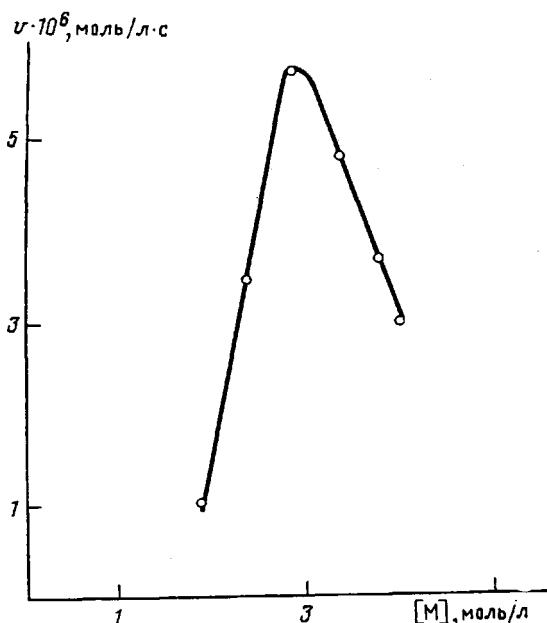


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации гидрохлорида N,N-диэтиламиноэтилметакрилата от концентрации мономеров в воде при 25° [12]

рактер зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера в указанной области обнаружен в случае этиленсульфоната натрия [18].

Резюмируя сказанное выше, можно представить зависимость приведенной скорости радикальной полимеризации ионогенных мономеров от их концентрации в воде в обобщенном виде, приведенном на рис. 5. На этой кривой область I относится к разбавленным растворам мономеров, где особенности кинетики полимеризации связаны с состоянием ионогенных групп мономера и радикала роста, а также с растворимостью последнего в воде. Области II и III соответствуют растворам ПАМ средней концентрации. Причем, если первая соответствует, по-видимому, практически

Таблица 1

Порядок реакции по мономеру n_M при полимеризации ряда ПАМ в их водных растворах

ПАМ (концентрация)	n_M	T°	Иницирование	Литера-тура
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+-\text{CH}_3 \text{CH}_3\text{SO}_4^-$ (1–5 моль/л)	>1	60	Спонтанное	[9]
$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Cl}^-$ (0,2–5 моль/л)	2,9	35	Вещественное	[10]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}^-$ (0,5–2,5 моль/л) (2,5–5 моль/л)	1,2 4,7	60 60	Спонтанное »	[12] [12]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+-\text{CH}_3 \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ CH_3	1,16	25–35	Вещественное	[13]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}^- (\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ (~1 моль/л)	1,5	60	»	[14]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $\text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}^-$ CH_3 (0,5–3 моль/л)	1,3–2,1	30	»	[15]

недиссоциированному и неассоциированному состоянию реакционных частиц, то появление второй вызвано, как отмечалось выше, ассоциацией молекул ПАМ. Область IV относится к растворам ПАМ предельной концентрации, где в результате высокой вязкости системы реакция роста цепи становится диффузионно контролируемой. Для некоторых мономеров возможны отклонения от указанной зависимости, связанные с особенностями их структуры. В случае высокогидрофильных мономеров, как отмечалось выше, в области I скорость полимеризации не меняется с разбавлением. Существуют соединения, у которых ионогенная группа сопряжена с двойной связью. Для них полимеризация в этой области вообще не наблюдается.

Правильность представленной обобщенной зависимости для большинства мономеров подтверждается данными по влиянию на отдельные ее участки таких факторов, как изменение температуры и добавление электролита. Понижение температуры системы, очевидно, должно вызвать появление ассоциатов мономера в более низкой области его концентраций, т. е. по крайней мере области III и IV должны сместиться влево. Действительно, такой результат был получен в работе [12] при полимеризации гидрохлорида N, N-диэтиламиноэтилметакрилата, где понижение температуры от 60 до 25° позволило в той же области концентраций мономера перейти от нелинейного роста скорости полимеризации (рис. 5, область II–III) к ее экстремальной зависимости от концентрации мономера (область III–IV).

Введение электролита должно вызвать уменьшение заряда мономера и радикала роста в области I, а следовательно, уменьшение темпа роста скорости полимеризации в процессе разбавления. Действительно, добавление электролита к разбавленному раствору метакрилоилэтилсульфоната натрия (область I) приводит к уменьшению скорости полимеризации мономера [6]. Увеличение ионной силы раствора в областях II и III должно способствовать ассоциации мономерных молекул, т. е. приводить к повышению скорости полимеризации. В ряде работ отмечается как постоянство [19], так и возрастание [15, 20] скорости полимеризации ионогенных ПАМ в области умеренных концентраций мономеров (области II и III) при добавлении электролита.

Менее однозначны данные о влиянии ассоциации мономерных молекул на ММ образующегося полимера. В одних случаях отмечается, что ассоциация мономеров вызывает возрастание ММ полимера [15], в дру-

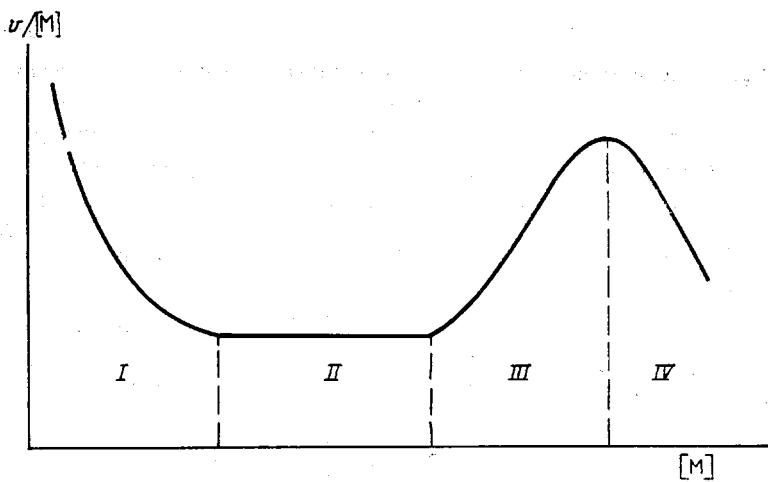


Рис. 5. Обобщенная зависимость приведенной скорости полимеризации ионогенных мономеров от их концентрации в воде

гих — уменьшение [10, 12], в третьих — ММ проходит через максимум [18].

Многочисленные исследования посвящены сравнению скорости полимеризации ионогенных мономеров в водных, смешанных водно-органических и органических растворителях [14, 21–27]. Не останавливаясь на этих работах подробно, отметим главное: если мономер способен к ассоциации в воде, то введение органического растворителя, как правило, разрушает его ассоциаты, что вызывает снижение скорости полимеризации, а в ряде случаев также и ММ полимера (очевидно, в области III на рис. 5). В то же время в системах, где ассоциаты мономера отсутствуют, возможны и обратные эффекты. Например, в работе [4] при полимеризации солей 2-метил-5-винилпиридиния показано, что переход от более полярного (водный метanol) к менее полярному (метанол) растворителю сопровождается возрастанием скорости полимеризации. Это связано с изменением степени диссоциации ионогенных групп мономера и радикала роста.

Таким образом, при анализе кинетических эффектов, наблюдающихся в процессе полимеризации ионогенных мономеров в воде, по крайней мере ряд из них удается связать с образованием короткоживущих ассоциатов мономера. Можно полагать, что в случае мономеров, способных к образованию долгоживущих ассоциатов — мицелл, влияние самоорганизации мономерных молекул на кинетику полимеризации должно проявляться в еще большей степени.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В МИЦЕЛЛАХ ПАМ

Известны ПАМ, не способные к полимеризации в растворе. К ним относятся соединения, содержащие непредельную связь в протяженном алифатическом заместителе, например ундеценоат натрия [20]. Образование мицелл таких ПАМ обеспечивает возможность их полимеризации, что связывается с высокой локальной концентрацией двойных связей мономера в мицелле и таким их взаимным расположением, которое способствует протеканию реакции роста цепи [20, 28].

В случае ПАМ, способных к гомополимеризации в растворе, удается проследить за влиянием концентрации мономера на скорость полимеризации. В работах [7, 8] обнаружено, что скорость полимеризации поверхностно-активных производных диметиламиноэтилметакрилата возрастает с уменьшением концентрации ПАМ в воде в области низких концентраций (ниже $K_{CM}-1$) (рис. 2, 6). Это явление и его трактовка аналогичны рассмотренным в предыдущем разделе (рис. 5, область I).

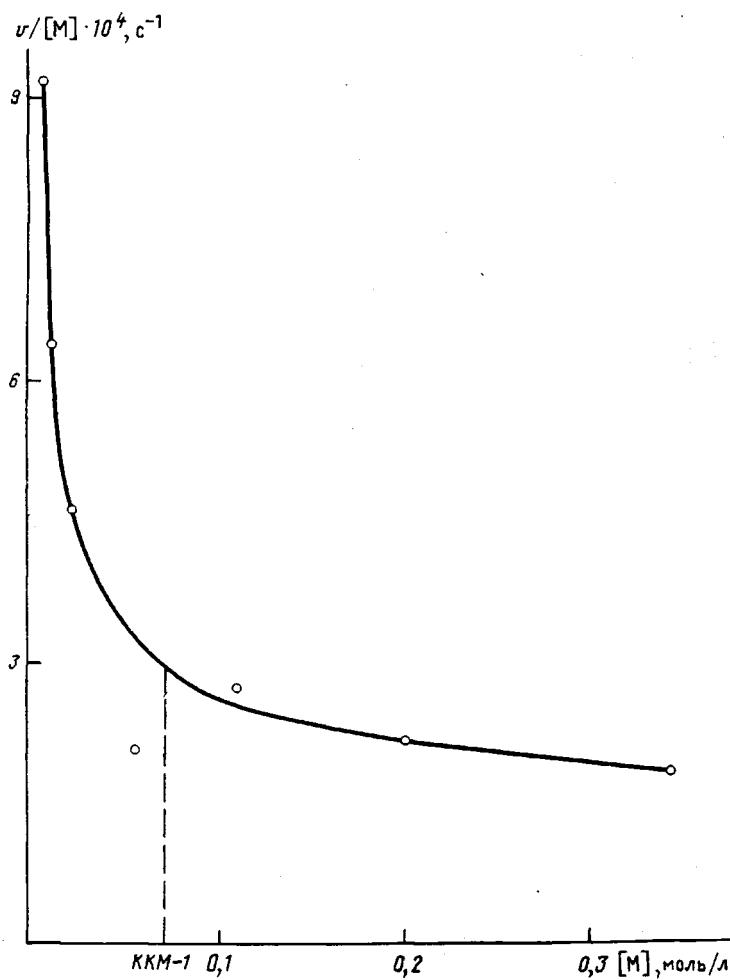


Рис. 6. Зависимость приведенной скорости полимеризации N-бутилацетил-, N-метакрилэтилдиметиламмоний хлоридом от концентрации мономера в воде (ДАК, 70°) [8]

В области растворов ПАМ средней концентрации (выше ККМ-1), как и в случае ионогенных мономеров, не обладающих поверхностной активностью (рис. 1, 2), приведенная скорость полимеризации не зависит от количества мономера в системе (рис. 6, 7). В работах [29–31] этот факт связывается с появлением и увеличением количества полимеризующихся сферических мицелл ПАМ при сохранении их микроструктуры. При этом скорость полимеризации может существенно изменяться с изменением строения гидрофильного и гидрофобного фрагментов молекулы ПАМ [16, 29–32]. В работах [31, 32] отмечается (рис. 7, табл. 2), что увеличение длины алифатического заместителя либо уменьшение размера противоиона в молекуле ПАМ вызывает повышение скорости полимеризации в его сферических мицеллах. Было показано (табл. 2), что соответствующее изменение строения ПАМ приводит к снижению подвижности его молекул в мицеллах (наблюдается возрастание полуширины сигналов протонов в спектрах ПМР поверхностью-активных мономеров в D₂O) и к замедлению скорости вращения радикалов роста ПАМ (методом ЭПР наблюдается увеличение времени корреляции вращения спинового аддукта радикала роста). Последнее способствует снижению величины константы скорости бимолекулярного обрыва цепи и увеличению скорости процесса полимеризации [29].

В работе [16] отмечается, что величина $k_p^{\text{аф}}$ для мономеров — производных диметиламиноэтилметакрилата, различающихся только длиной

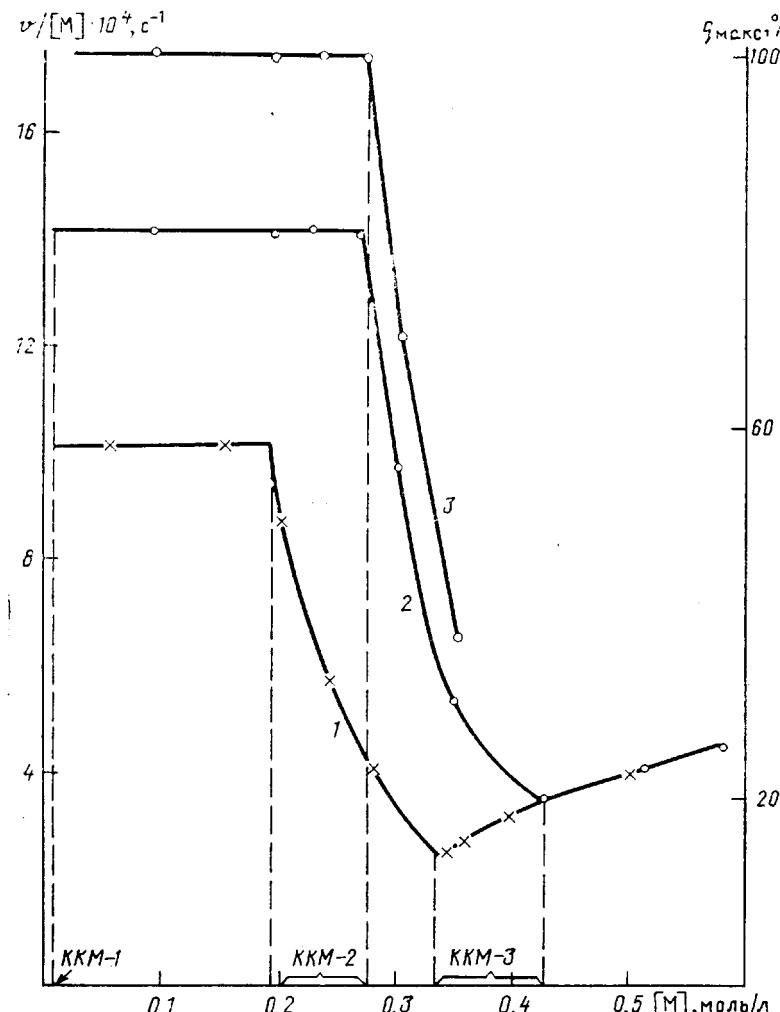


Рис. 7. Зависимость приведенной скорости полимеризации N-децилацетил, N-метакрилоэтил, диметиламмоний бромида (1) и хлорида (2) и степени максимальной конверсии последнего (3) от концентрации мономеров в воде (ДАК, 70°) [32].

алифатического радикала и размером противоиона в молекуле (табл. 2), в их мицеллярных растворах в воде и в истинных — в этаноле, где ионо-генные группы мономера находятся практически в недиссоциированном состоянии, составляет 150–260 л/моль·с. Этот факт свидетельствует о том, что активность непредельной группы в молекуле мономера мало меняется как при указанном изменении строения его молекулы, так и при переходе от неассоциированного к ассоциированному состоянию.

В работах [16, 33] обнаружено изменение порядка реакции полимеризации в сферических мицеллах катионных ПАМ по инициатору от 0,5 в случае ДАК и 0,3 в случае $K_2S_2O_8$ до 1,0 (в обоих случаях) при уменьшении концентрации инициатора в системе. Этот эффект авторы связывают с переходом от бимолекулярного к псевдомономолекулярному механизму обрыва цепи, связанному с простым исчерпанием мономера в мицелле.

Отсутствие зависимости приведенной скорости полимеризации от концентрации мономера в области выше ККМ-1 воспроизводится для различных ПАМ. Однако в случае серии мономеров — производных винилипирдиния эта зависимость имеет вид, представленный на рис. 8 [30]. Если участок постоянства скорости также относится к области существования

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации (v , $k_p^{\text{эф}}$, $k_0^{\text{эф}}$), значения полуширины сигналов протонов ($\Delta\nu_{1/2}$) по данным ПМР и времени корреляции вращения спинового аддукта радикала роста $\tau_{\text{кор}}$ по данным ЭПР – в сферических мицеллах диметил-, алкилацетил-, метакрилоилэтиламмонийгалогенидов в воде [16] ([ДАК]= $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 70°, [M]=0,05–0,1 моль/л)

В молекуле ПАМ		$v \cdot 10^5$, моль/л·с	$k_p^{\text{эф}}$	$k_0^{\text{эф}} \cdot 10^{-4}$	$\Delta\nu_{1/2} \text{CH}_2$, Гц	$\tau_{\text{кор}} \cdot 10^{10}$, с ⁻¹
алкил	галоид		л/моль·с	л/моль·с		
C ₈ H ₁₇	Bг	4	215	140	2,8	3,3
C ₁₀ H ₂₁	Bг	8	260	21	3,0	4,0
C ₁₀ H ₂₁	Cl	15	170	7	3,4	7,0

Примечание. $k_p^{\text{эф}}$ рассчитано исходя из [M]=3 моль/л по уравнению гомогенной полимеризации.

сферических мицелл ПАМ, то последующее дополнительное возрастание связывается с появлением в системе полимеризующихся ассоциатов нового типа.

В работах [16, 31] исследована полимеризация ПАМ-производных диметиламиноэтилметакрилата в их мицеллярных растворах в воде в области высоких концентраций (на 2 порядка выше ККМ-1), где наблюдается переход от сферических к анизотропным мицеллам мономеров (ККМ-2). Этот переход сопровождается уменьшением приведенной скорости полимеризации. Одновременно падает максимальная конверсия мономеров (рис. 7). Отсюда сделан вывод о том, что указанные мономеры неспособны полимеризоваться в своих анизотропных мицеллах, а полимеризация протекает только в сферических мицеллах ПАМ.

В литературе невозможность протекания некоторых органических реакций в анизотропных мицеллах ПАВ связывается с высокой внутренней вязкостью последних [34]. То же отмечается в мицеллах ПАМ – полуширина сигналов протонов в спектрах ПМР мономеров в анизотропных мицеллах значительно больше по сравнению со сферическими. Авторы работы [31] считают, что наряду с этой причиной отсутствие полимеризации в анизотропных мицеллах связано с неблагоприятным взаимным расположением двойных связей ПАМ в них. Такая возможность убедительно продемонстрирована для монослоев мономеров.

В ряде работ была исследована область максимально высоких концентраций мономеров в воде (ККМ-3), где появляются многослойные ассоциаты ПАМ – ламели [31, 32]. Здесь наблюдается линейный рост скорости полимеризации и степени максимальной конверсии ПАМ с увеличением его содержания в системе. Зависимость приведенной скорости полимеризации от концентрации мономера имеет в этом случае вид, представленный на рис. 7 (выше ККМ-3). Прямыми подтверждением протекания полимеризации в ламелях служат данные электронной микроскопии полимерных ламелей солей алкилдиаллиламмония [31].

Факт полимеризации ламелей мономера, построенных из неполимеризующихся (в отдельности) анизотропных мицелл, авторы работы [31] объясняют сближением поверхностных слоев последних, где в случае метакрилоилэтиламмонийных ПАМ локализованы двойные связи. Это может способствовать протеканию полимеризации на границе раздела слоев. В пользу такой трактовки свидетельствует тот факт, что в случае мономеров, содержащих активные группы в алифатической цепи, т. е. внутри мицеллы, полимеризация не происходит ни в анизотропных мицеллах, ни в ламелях ПАМ [35].

Совокупность кинетических данных, полученных при полимеризации мицеллообразующих мономеров, позволяет предложить обобщенную зависимость приведенной скорости полимеризации от концентрации ионогенного ПАМ в воде (рис. 9). На этой зависимости область I соответствует истинному раствору мономера. Здесь кинетические особенности полиме-

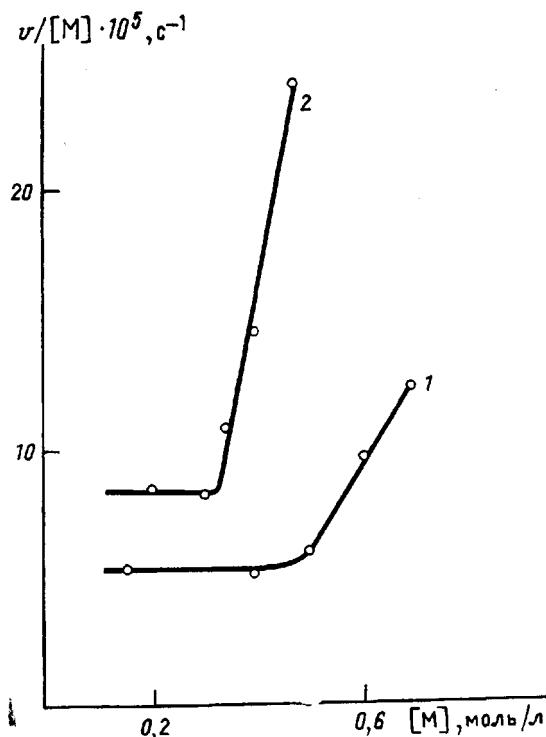


Рис. 8. Зависимость приведенной скорости полимеризации N-октилацетил,2-метил-5-винилпиридиний бромида (1) и N-декилацетил,2-метил-5-винилпиридиний бромида (2) от концентрации мономеров в воде при 30°, УФ-инициирование [30]

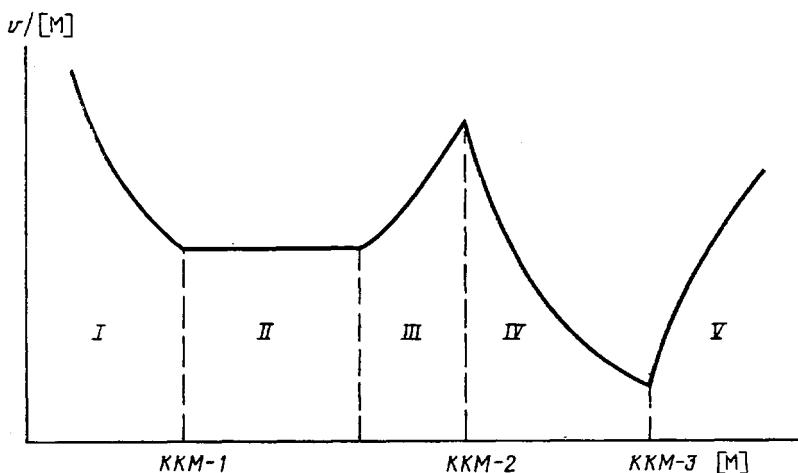


Рис. 9. Обобщенная зависимость приведенной скорости полимеризации ионогенных мицеллообразующих ПАМ от концентрации мономеров в воде. Области I–V относятся к мицеллярным растворам ПАМ, где изменение характера зависимости $v/[M] - [M]$ связано с изменением структуры ассоциатов мономера. Сравнение данной зависимости с полученной выше для водных растворов ионогенных мономеров с низкой поверхностной активностью (рис. 5) показывает, что общий вид кривых во многом сходен. Вместе с тем способность ряда мицеллообразующих ПАМ образовывать ламели в воде приводит к появлению области V.

ризации определяются степенью диссоциации ионогенных групп мономера и радикала роста. Области II–V относятся к мицеллярным растворам ПАМ, где изменение характера зависимости $v/[M] - [M]$ связано с изменением структуры ассоциатов мономера. Сравнение данной зависимости с полученной выше для водных растворов ионогенных мономеров с низкой поверхностной активностью (рис. 5) показывает, что общий вид кривых во многом сходен. Вместе с тем способность ряда мицеллообразующих ПАМ образовывать ламели в воде приводит к появлению области V.

Таблица 3

Время жизни молекул алкилсульфонатов натрия в мицелле (τ_1) и время одного акта роста виниловых мономеров в масце

$$\left(\tau_2 = \frac{1}{k_p[M]} \right) [39]$$

Алкильная группа в алкилсульфонате натрия	τ_1	Виниловый мономер	τ_2
C ₆ H ₁₃	7,7·10 ⁻¹⁰	Бутилакрилат	1·10 ⁻²
C ₇ H ₁₅	1,4·10 ⁻⁹	Метакрилонитрил	4·10 ⁻³
C ₈ H ₁₇	1,0·10 ⁻⁸	Стирол	2·10 ⁻³
C ₉ H ₁₉	7,1·10 ⁻⁹	Метилметакрилат	2·10 ⁻⁴
C ₁₀ H ₂₁	1,1·10 ⁻⁸	Винилацетат	1·10 ⁻⁴
C ₁₁ H ₂₃	2,5·10 ⁻⁸	Метилакрилат	6,3·10 ⁻⁵
C ₁₂ H ₂₅	1,0·10 ⁻⁷	Винилхлорид	1,7·10 ⁻⁵
C ₁₄ H ₂₉	1,0·10 ⁻⁶	Акриламид	5,6·10 ⁻⁶
C ₁₆ H ₃₃	1,6·10 ⁻⁵	Акрилонитрил	3,6·10 ⁻⁶

Таблица 4

Сравнение степени полимеризации (\bar{P}) и чисел агрегации ПАМ (\bar{N}) в мицеллах

Мономер	\bar{P}	\bar{N}	Литература
R—CH—COOCH ₂ —CH=CH ₂ SO ₃ N	10	~10	[41]
CH ₂ =C(CH ₃)COOC ₂ H ₅ N ⁺ H(CH ₂) ₂ Cl ⁻	<25	25	[40]
CH ₂ =CH—C ₆ H ₁₄ COONa	15	15	[20, 27, 42]

Особый интерес представляет возможность фиксации ассоциатов мономеров, в частности их мицелл, посредством полимеризации. Эта задача явилась в свое время стимулом для постановки первых исследований по полимеризации в мицеллах ПАМ [36, 37], тем не менее возможность ее решения до настоящего времени остается предметом дискуссии в научной литературе [38–40]. В частности, Шерингтон с сотр. в серии своих последних публикаций [39, 40] настаивают на том, что фиксация мицелл, в особенности сферических, посредством полимеризации маловероятна. Основной довод в пользу этого заключения основан на сравнении времени жизни одной молекулы ПАВ в мицелле со временем одного акта роста при полимеризации классических мономеров (стирол, акрилаты и т. д.) в масце (табл. 3). Из таблицы видно, что последняя величина в большинстве случаев значительно выше, откуда делается вывод о том, что мицелла «распадается» задолго до окончания полимеризации мономера в ней.

Вместе с тем в литературе имеется достаточное количество примеров, когда в процессе полимеризации мицелл ПАМ средняя степень полимеризации продукта практически совпадает со средним числом агрегации молекул в мицелле (табл. 4). При этом в отдельных случаях отмечается совпадение размеров и формы мицелл до и после полимеризации [31], а в некоторых — и сохранение микроструктуры мицелл по окончании процесса [38]. Все эти факты указывают на принципиальную возможность решения поставленной задачи. Причем, как уже отмечалось, полимеризацией удается фиксировать не только сферические мицеллы, но и ламели ПАМ. По нашему мнению, возможность фиксации мицелл ПАМ посредством их полимеризации может быть следствием того, что фактическое время жизни мицеллы (тем более при появлении в ней растущей полимерной цепи) существенно больше времени обмена отдельных молекул в ней.

Таким образом, из анализа представленного в литературе материала следует, что мицеллообразование, изменение структуры мицелл, отражается на кинетике процесса, а в некоторых случаях — на его механизме (см. спонтанную полимеризацию солей винилпиридиния [43]).

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ЛИПОСОМАХ ЛИПИДОПОДОБНЫХ ПАМ

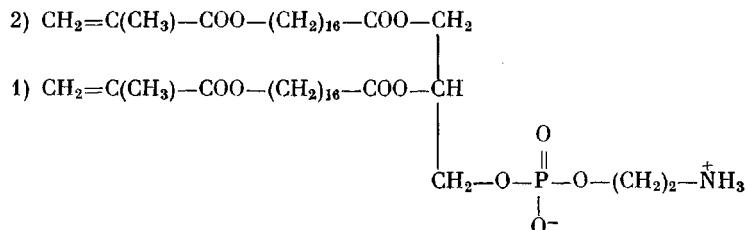
Как известно, липосомы представляют собой ассоциаты с внутренним водным объемом и одним или несколькими липидными бислоями, образующими замкнутую сферическую поверхность [44, 45]. Такие структуры способны образовывать не все ПАВ, а только природные липиды или их синтетические аналоги, как правило содержащие в молекуле две протяженные алкильные цепи («хвосты») и соответствующих размером гидрофильную часть («головку») [44]. Одним из наиболее распространенных методов получения липосом является воздействие ультразвука на водную дисперсию липидов или липидоподобных ПАВ.

Основным методом получения полимерных липосом является УФ-инициируемая полимеризация предварительно сформированных липосом из специально синтезированных липидоподобных мономеров [46]. Характерная особенность липосом – более высокая степень организации по сравнению с мицеллами, в особенности в области гидрофобных радикалов. Поэтому следовало ожидать появления специфических кинетических особенностей полимеризации в указанных системах. Тем не менее многочисленные работы по полимеризации липосом основное внимание уделяют топологии процесса, а также структуре и свойствам системы до и после полимеризации. Значительно меньше исследована собственно кинетика процесса. Однако именно анализ кинетических данных, как будет показано ниже, позволяет определить условия, необходимые для успешного проведения реакции полимеризации в этих системах.

Влияние строения мономера на кинетику полимеризации липосом и структуру образующегося полимера можно наглядно проследить при сравнении кинетического поведения ПАМ, содержащих полимеризующиеся группы в гидрофобной или гидрофильной части молекулы [45–49].

Наиболее характерными представителями ПАМ первого типа являются диацетиленовые производные фосфолипидов, у которых полимеризующиеся группы расположены практически в середине алкильных цепей [45, 50–52]. В процессе полимеризации образуются чрезвычайно жесткие полимерные структуры, спитые по гидрофобным «хвостам», но имеющие свободные и достаточно подвижные гидрофильные группы. Авторами работы [50] отмечено, что диацетиленовые группы в фосфолипидах менее реакционноспособны, чем в свободных диацетиленовых кислотах. Причем моноламellarные липосомы (диаметром порядка 20 нм), полученные продолжительным действием ультразвука (более 1 ч), не полимеризуются ни при какой температуре, т. е. ни в конденсированном, ни в жидким состоянии, возможно, из-за сложности формирования макромолекулярной цепи полимера внутри слоя большой кривизны [50].

Риганом и сотр. [48, 53, 54] были получены моно- и дизамещенные производные фосфатидилхолина (ФХ), содержащие метакрилоильные группы на концах гидрофобных «хвостов»



Методом ПМР-спектроскопии было показано, что дизамещенные метакрилоильные производные ФХ полимеризуются значительно быстрее монозамещенных. Кроме того, производные ФХ, монозамещенные в положении 1, полимеризуются значительно медленнее монозамещенных в положении 2. По мнению авторов работы [53], уширение сигналов в ПМР-спектрах полимеров на основе дизамещенных ФХ по сравнению с монозамещенными является следствием уменьшения подвижности поли-

мерных цепей за счет образования дополнительных сшивок. Свидетельством этого является незначительное по сравнению с мономерными липосомами уменьшение температуры фазового перехода из «твердого» в «жидкое» состояния для полимерных липосом на основе монозамещенных ФХ и полное исчезновение фазового перехода для полимерных липосом на основе их дизамещенных аналогов. Полимеризация липосом вызывает также уменьшение подвижности мембраносвязанной нитроксильной метки, причем для смесей моно- и дизамещенных ФХ получена линейная зависимость подвижности от мольной доли дизамещенного липида [54].

Липосомы на основе ПАМ, содержащих непредельные связи в гидрофильной области молекулы, отличаются большим структурным разнообразием вследствие сравнительной легкости введения различных полимеризующихся групп в гидрофильную область молекулы ПАВ. Полимеризация липосом на основе акриловых и метакриловых производных фосфоглицеридов и аммонийных ПАВ описана в ряде работ Рингсдорфа, Фендлера, Ригана и других авторов [45–49]. Показано, что реакция проходит с высокими скоростями с образованием полидисперсного полимера $M \sim 10^6$, что составляет около 100 полимерных цепей в расчете на одну липосому [55]. ММ образующегося полимера уменьшается при увеличении времени предварительного «озвучивания» липосом, из чего авторы работы [55] делают вывод об образовании низкомолекулярного продукта в маленьких липосомах. Возможно, это связано с большой кривизной поверхности таких липосом (диаметром около 20 нм). Примером систем, содержащих непредельные связи в гидрофильной области молекулы, являются липосомы на основе аммонийных ПАМ, содержащих стирольную группу в «головке». Полимеризацию этих мономеров инициировали как УФ-облучением, так и лазерным импульсом (266 нм). При этом получали высокомолекулярный продукт ($M_w = 10^8$) [56]. Было найдено, что скорость полимеризации не зависит от весового содержания мономера, но линейно меняется в зависимости от мощности лазерного излучения. Отсюда, по мнению авторов работы, следует, что полимеризация протекает независимо в каждой отдельной липосоме, что согласуется с результатами по полимеризации в мицеллах ПАМ.

Радикальная полимеризация в водных дисперсиях двухцепных диаллиламмонийных ПАМ достаточно подробно описана в работе [57]. Было найдено, что скорость полимеризации в липосомах указанных мономеров значительно выше, чем в мицеллах их одноцепного аналога. При этом в сформированных под действием ультразвука липосомах приведенная скорость полимеризации не зависит от содержания ПАМ в системе, тогда как для «неозвученных» растворов зависимость имеет экстремальный характер (рис. 10). Из рисунка видно, что в области низких концентраций ПАМ (ККМ-1 – ККМ-2) приведенная скорость полимеризации не зависит от концентрации мономера, что объясняется постоянством микроструктуры бислойных липосом в данной области. При этом переход от соединения с различными по длине гидрофобными радикалами в молекуле к соединению с «хвостами» близкой длины сопровождается увеличением скорости полимеризации, что объясняется уплотнением липидного бислоя [57]. При повышении концентрации ПАМ в воде наблюдается переход к следующей области (рис. 10, область ККМ-2 – ККМ-3), где скорость полимеризации уменьшается с увеличением концентрации мономера. Данный эффект по аналогии с полученным ранее для одноцепных ПАМ авторы работы объясняют появлением в системе ассоциатов мономера, неспособных к полимеризации. В области предельно высоких концентраций ПАМ наблюдается возрастание скорости полимеризации по мере концентрирования системы, что связывается с появлением многослойных липосом ПАМ (доказано методом электронной микроскопии), способных к полимеризации. Сравнение данных, приведенных на рис. 7 и 10, свидетельствует об аналогии в кинетическом поведении одно- и двухцепных ПАМ в процессе концентрирования при полимеризации их в ассоциатах в воде.

Большое число работ [1–3, 45–49] посвящено сравнительному анализу структуры и свойств липосом до и после полимеризации. Показано

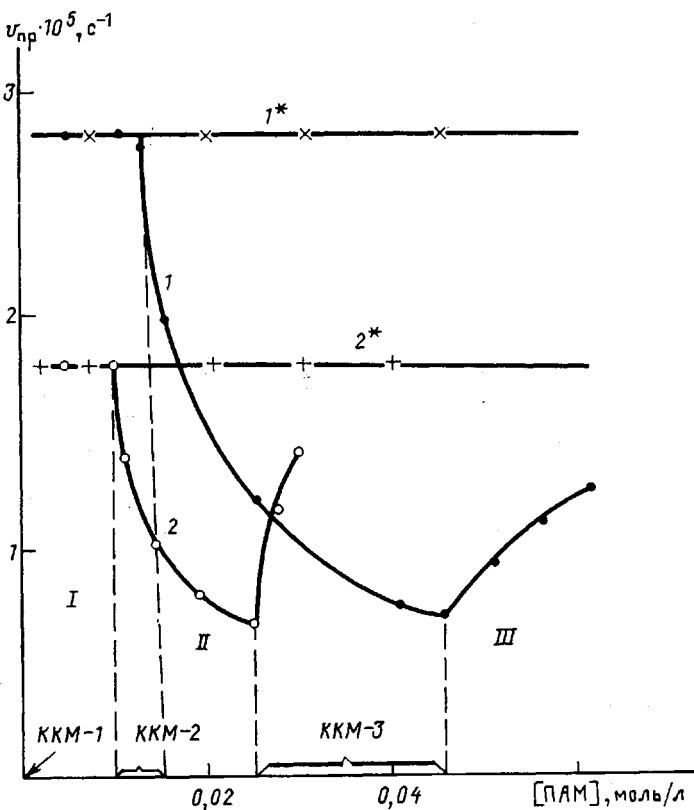


Рис. 10. Зависимость приведенной скорости полимеризации N-додецил-ацетил,N-цетилдиаллиламмоний бромида ($1, 1^*$) и N-цетилацетил,N-додецил,диаллиламмоний бромида ($2, 2^*$) от концентрации мономеров в воде для «озвученных» ($1^*, 2^*$) и «неозвученных» растворов ($1, 2$) (ДАК, 70°) [16]

сохранение их структуры в процессе полимеризации и увеличение устойчивости полимерных липосом в сравнении с мономерными к действию различных факторов.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В МОНОСЛОЯХ ПАМ

Одним из наиболее простых и наглядных способов исследования влияния ориентации и строения мономера на кинетику полимеризации и структуру образующегося полимера является полимеризация мономолекулярных слоев (монослоев) водонерастворимых ПАМ на границе раздела вода — газ [45—47, 58, 59].

Монослои ПАМ получают путем нанесения микрошприцем 10–20 мкл растворов ПАМ в хлороформе ($c=10$ ммоль/л) на поверхность раздела вода — воздух. При равномерном сжатии монослоя подвижным барьером может быть записана изотерма зависимости величины поверхностного давления π от площади A , приходящейся на молекулу вещества в монослое. Полимеризация ПАМ в монослое может быть инициирована несколькими способами: из газовой фазы, из водной подложки, путем термического или УФ-инициируемого разложения инициатора, встроенного в монослой, а также прямым УФ- или γ -облучением ПАМ в монослое [60]. Первые два способа мало пригодны для изучения кинетики полимеризации из-за наложения протекания процессов турбулентности и диффузии. В третьем случае, когда инициатор встраивается непосредственно в монослой, его разложение может влиять на вид изотермы $\pi-A$. Кроме того, эффективность такого инициирования может меняться в зависимости от способности инициатора к образованию собственной фазы в монослое. Поэтому наиболее простым и удобным способом инициирования полимеризации ПАМ в монослое является УФ-облучение (длина волны 254 нм, мощность порядка

ка 1 мВт/см²). Полимеризацию ПАМ в монослое проводят при постоянном поверхностном давлении в атмосфере инертного газа.

Существуют две принципиальные возможности исследования кинетики полимеризации ПАМ в монослоях на границе раздела фаз вода — газ: 1) путем измерения свойств полимеризующейся пленки: вида изотермы «поверхностное давление π — площадь на молекулу ПАМ в монослое A », площади монослоя, его вязкости, поверхностного потенциала; 2) посредством анализа продуктов реакции физико-химическими методами: УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопией, масс-спектрометрией, электронной микроскопией, рентгеновской дифракцией. На наш взгляд, только комбинация указанных методов может дать достоверную информацию о процессе полимеризации ПАМ в монослое.

В литературе накоплено значительное количество данных по полимеризации монослоев ПАМ, содержащих полимеризующиеся группы в различных частях молекулы [45–47]. Установлено, что если полимеризующаяся группа находится в гидрофобной области молекулы ПАМ (особенно в случае диацетиленовых и диеновых групп, расположенных в середине гидрофобных алкильных цепей), то при полимеризации наблюдается резкое уменьшение площади монослоя во времени при постоянном π с достижением предельных ее значений через 5–10 мин облучения (рис. 11) [61–63]. (Метод определения изменения площади монослоя во времени при постоянном π можно рассматривать как двумерный аналог дилатометрического метода.) Изотермы π — A для образующегося полимера располагаются при значительно меньших площадях, чем для исходного ПАМ (рис. 12), т. е. площадь, приходящаяся на поверхности раздела фаз на мономерное звено полимера, существенно меньше исходной площади, приходящейся на молекулу мономера в монослое [61–63]. Обнаруженные эффекты связаны с образованием жесткого, а для бифункциональных ПАМ — сшитого, полимерного монослоя. Отличительной особенностью диацетиленовых и диеновых ПАМ является то, что их полимеризация является топохимически контролируемой реакцией. Она протекает только в случае регулярной упаковки молекул ПАМ и достаточной близости их диацетиленовых групп, что достигается только в монослоях, находящихся в жидкоконденсированном состоянии [64, 65].

Если полимеризующаяся группа находится в гидрофильной области молекулы ПАМ, то при полимеризации также наблюдается уменьшение площади монослоя (рис. 13) [66]. Однако после окончания полимеризации и снятия внешнего давления может происходить медленная релаксация площади полимерного монослоя до величины, близкой к исходной площади монослоя мономера или даже ее превышающей [66–71]. Анализ на моделях показал, что такое увеличение площади монослоя можно объяснить переориентацией полимеризующихся групп из вертикального положения относительно поверхности раздела фаз в горизонтальное при образовании макромолекулярной цепи. Возрастание угла наклона изотермы π — A для монослоя полимера по сравнению с исходным свидетельствует об увеличении жесткости монослоя после полимеризации (рис. 14) [66–71].

Влияние заряда и размера гидрофильной «головки» ПАМ на кинетику полимеризации в монослое имеет общие тенденции, которые удобнее всего рассмотреть на примере серии диацетиленовых мономеров [61, 62]. Показано, что с увеличением заряда (см. ниже влияние pH) или размера «головки» ПАМ наблюдается «разрыхление» монослоя (т. е. переход в жидкокраскристаллическое состояние), что приводит к уменьшению скорости его полимеризации и «разряжению» структуры образующегося полимерного слоя. Так, диацетиленовые кислоты, находящиеся в недиссоциированном состоянии, полностью полимеризуются в течение 5–10 мин при $\pi=10$ мН/м, «однохвостые» диацетиленовые аналоги фосфатидной кислоты полимеризуются при том же давлении за 15 мин, тогда как производное фосфатилэтаноламина полимеризуется те же 15 мин, но уже при более высоком давлении 35 мН/м [61]. «Однохвостый» диацетиленовый аналог фосфатидилхолина заполимеризовать вообще не удалось [64] вследствие стери-

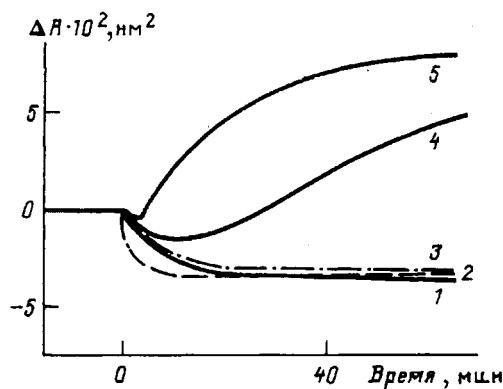


Рис. 11. Зависимость площади монослоя 10,12-нонакозадииновой кислоты от продолжительности УФ-облучения при $\pi=10$ мН/м: 1 – pH=6,0; 2 – Me⁺, pH=10,0; 3 – Me⁺⁺, pH=5,0; 4 – pH=6,0 на воздухе; 5 – Me⁺⁺, pH=10,0 [61–63]. Здесь и на рис. 12–14 величина A приведена в расчете на 1 молекулу

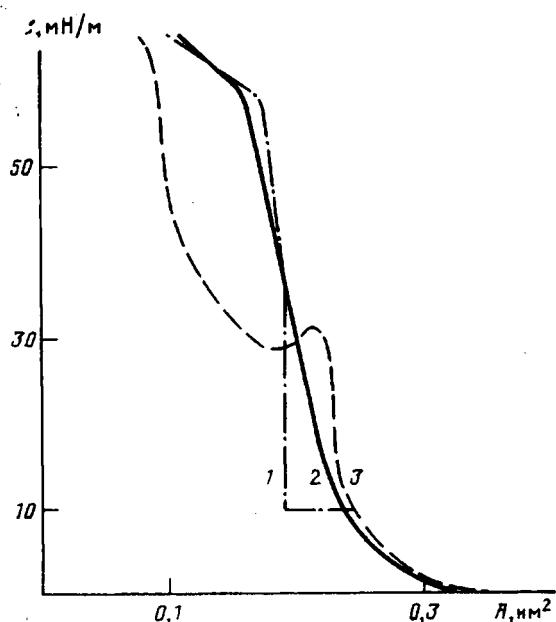


Рис. 12. Изотермы сжатия монослоя 10,12-нонакозадииновой кислоты: 1 – заполимеризованного при $\pi=10$ мН/м, 2 – заполимеризованного при $\pi=0$ мН/м, 3 – мономерного [61–63].

ческих препятствий, создаваемых большой холиновой группой. При этом полимеризация «двухвостого» диацетиленового аналога ФХ протекает в течение всего 1–3 мин при $\pi=15$ мН/м [50], т. е. наличие двух алкильных цепей приводит гидрофобную часть молекулы в геометрическое соответствие с объемной холиновой группой, что позволяет образовать конденсированный монослой из таких ПАМ и осуществить их полимеризацию. Наличие одного «хвоста» с полимеризующейся диацетиленовой группой, а другого без нее вызывает нарушение плотной упаковки монослоя и затрудняет полимеризацию таких ПАМ [50]. Указанные эффекты коррелируют с приведенными выше данным о влиянии структуры мономера на полимеризацию в его мицеллах и липосомах.

Одним из наиболее важных внешних факторов, влияющих на структуру монослоя и кинетику его полимеризации, является величина поверхностного давления. Например, как отмечалось выше, полимеризация диацетиленовых и диеновых ПАМ возможна только в жидкоконденсирован-

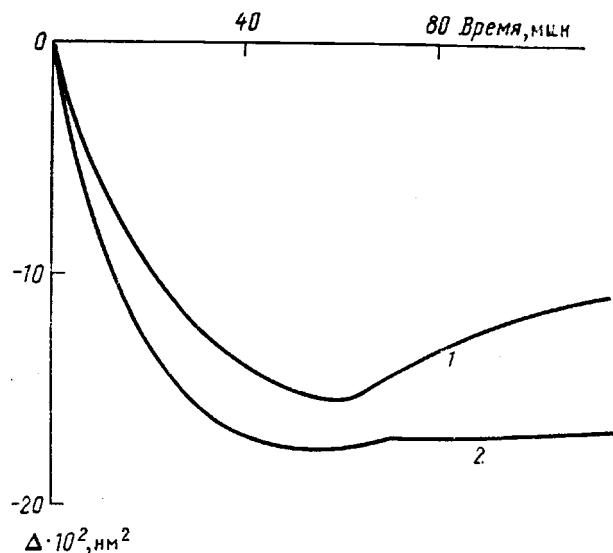


Рис. 13. Изменение площади монослоя на молекуле N-акрилодипальмитоилфосфатидилэтаноламина (АКДПФЭ) (1) и N-акрилоилфосфатидилэтаноламина (2) во времени при полимеризации в монослое под действием УФ-облучения при $\lambda = 10 \text{ mH/m}$ и 15° [66]

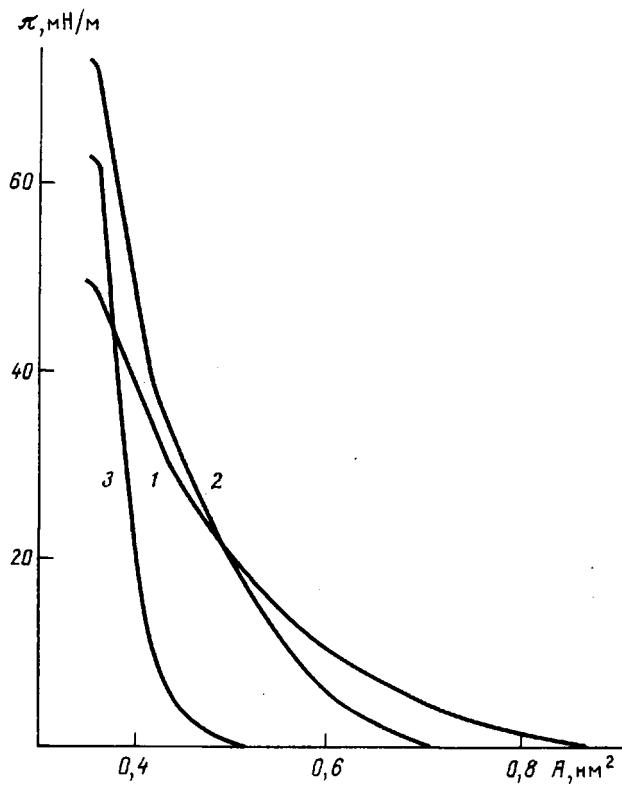


Рис. 14. Изотермы сжатия монослоев дипальмитоилфосфатидилэтаноламина (1), АКДПФЭ (2) и полимера на его основе (3) [66]

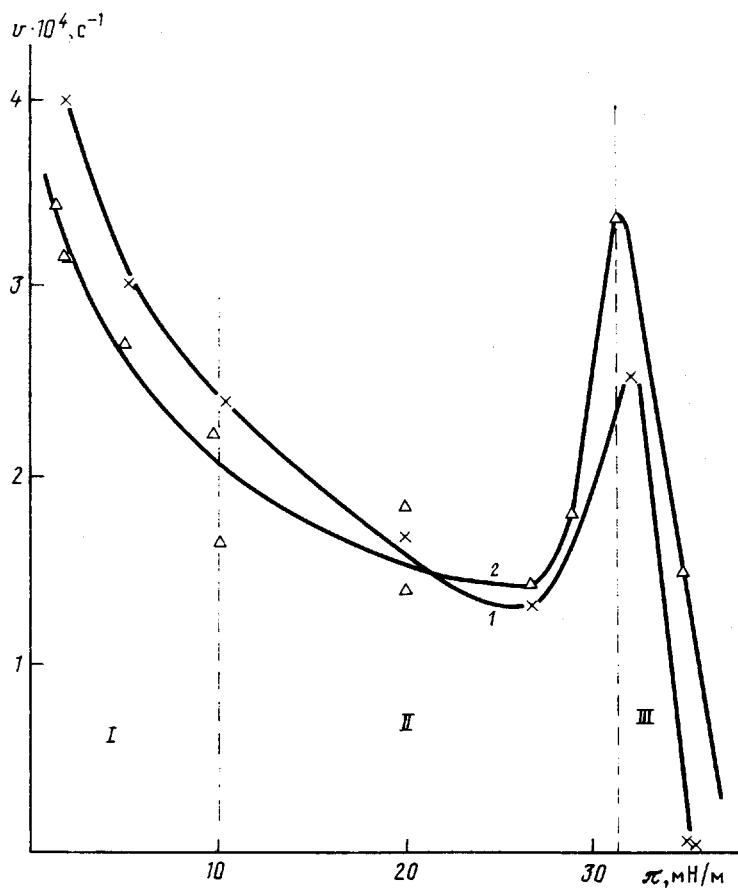


Рис. 15. Зависимость скорости полимеризации МА-16, Br (1) и МА-16, Cl (2) в монослое от величины поверхностного давления при 20° [72]. Пояснения в тексте

ном состоянии, т. е., как правило при давлениях 10–40 мН/м [61–65]. В то же время только в нескольких работах [60, 68, 72] была изучена зависимость скорости полимеризации ПАМ от величины поверхностного давления в монослое, т. е. фактически от концентрации и взаимной ориентации молекул мономера на границе раздела фаз. Причем во всех описанных случаях зависимости носят экстремальный характер с достаточно четко выраженным максимумом. Для монослоев октадецилакрилата максимум скорости находится при $\pi=15$ мН/м [60, 68]. Это объясняется более удобной для полимеризации упаковкой реакционных групп в состоянии контактирующих, но не деформированных гидрофильных «головок» мономера при этом давлении, в отличие от жидкокрастворенного состояния неконтактирующих «головок» ($\pi<15$ мН/м) или «сверхконденсированного» состояния контактирующих гидрофобных «хвостов» и деформированных «головок» ($\pi>15$ мН/м) [60].

В работе [72] исследована зависимость $v-\pi$ для N, N-диметил, N-цетиляцетил, метакрилоэтиламмоний бромида и хлорида в монослоях на границе раздела вода – аргон. Как видно из рис. 15, в жидкокрастворенном состоянии монослоя (область I) при увеличении давления наблюдается падение скорости полимеризации мономеров, которое объясняется снижением степени диссоциации мономера и радикала роста в результате концентрирования системы. В области давлений 30–33 мН/м (рис. 15, область II), напротив, имеет место резкое увеличение скорости полимеризации ПАМ с ростом давления, что характерно для плотной упаковки мономера при переходе из жидкокрастворенного в жидкоконденсированное состояние монослоя. При давлении порядка 33 мН/м наблюдается максимум,

после которого скорость полимеризации начинает резко падать с дальнейшим повышением π вплоть до давления коллапса монослоя. Это объясняется появлением смешенной друг относительно друга упаковки «головок» мономера, стерически неудобной для полимеризации расположенных в ней метакрилатных групп.

Как следует из сравнения рис. 15 с рис. 5, 9, 10, характер зависимости приведенной скорости полимеризации ПАМ в монослое близок к наблюдаемому в ассоциатах мономеров в объеме. Это, с одной стороны, указывает на универсальность полученной зависимости, с другой — позволяет предположить наличие структурной аналогии для соответствующих состояний мономеров в объеме и на границе раздела фаз вода — газ.

Значительное влияние на кинетику полимеризации ПАМ в монослое оказывает pH водной субфазы. Так, монослои диацетиленовых ПАМ, не полимеризующихся в жидкокрастворимом состоянии при $pH=5,0-6,0$, можно заполимеризовать при более низких pH (вплоть до $pH=1,0$), когда они переходят в конденсированное состояние [61].

Сильное влияние на полимеризацию ионогенных ПАМ оказывает наличие солей в водной подложке [61, 62]. Присутствие низких концентраций ($c=0,3$ моль/л) солей щелочных металлов ускоряет полимеризацию диацетиленовых кислот даже при $pH=10,5$ с общей контракцией, характерной для недиссоциированной кислоты. В то же время введение таких же количеств солей двухвалентных металлов при $pH=10,5$ ингибирует полимеризацию, что можно объяснить образованием солевых мостиков между двумя молекулами ПАМ. Причем понижение pH до 5,5 и в этом случае приводит к «нормальной» полимеризации, т. е. позволяет молекулам ПАМ сформировать в монослое плотную упаковку, удобную для протекания реакции роста цепи [61, 62].

В литературе крайне мало данных о влиянии температуры на кинетику полимеризации в монослоях ПАМ. Пожалуй, единственным объектом, полимеризация которого изучалась в широком диапазоне температур, является октадекадиеновая кислота [73, 74]. Это соединение имеет три четко выраженных состояния монослоя при различных давлениях и температурах. Жидкорастянутое состояние I существует только при температуре выше 15° и малых давлениях и характеризуется горизонтальным расположением диеновых групп относительно поверхности раздела фаз. Жидкоконденсированное состояние II реализуется в интервале $4-25^\circ$ при средних давлениях. Оно характеризуется перпендикулярным расположением диеновых групп к поверхности раздела фаз и при высоких π переходит в конденсированное состояние III, которое становится единственным при температуре ниже 4° . Из приведенных авторами работ [73, 74] кинетических кривых следует, что полимеризация кислоты при 2° в состоянии III проходит значительно быстрее и с меньшей общей контракцией, чем в состояниях I и II. Полимеризация ПАМ в жидкоконденсированном состоянии II (как при 15° , так и при 25°) приводит к образованию полимерного монослоя, практически не отличающегося по своим характеристикам от монослоя, полученного в состоянии III. Тогда как полимеризация ПАМ в жидкокрастворимом состоянии I при 25° приводит к образованию полимера, имеющего на 30% большую площадь, приходящуюся на мономерное звено в монослое, по сравнению с предыдущими [73, 74]. Эти данные позволяют предположить, что в состоянии III полимеризуется только часть монослоя, находящаяся в состоянии II.

Влияние добавок, способных встраиваться в слой, на реакцию полимеризации ПАМ четко прослеживается на примере смешанных монослоев, состоящих из полимеризующихся и неполимеризующихся ПАВ [75-77]. Центральной проблемой, определяющей большинство свойств таких систем, в том числе способность к полимеризации, является взаимная смешиваемость компонентов. В несмешивающихся системах полимеризация ПАМ идет в доменах мономера и практически не зависит от свойств второго ПАВ и его концентрации. Так, полимеризация смеси диацетиленового аналога фосфатидилхолина с холестерином, которые образуют несмешивающиеся фазы в конденсированном состоянии при температуре 20° , идет

с одинаковыми удельными скоростями при любых составах смеси [75]. В то же время в жидкокрашантом состоянии при 40° система становится смешанной и скорость полимеризации резко уменьшается с увеличением концентрации неполимеризующегося ПАВ вплоть до полного прекращения процесса. Еще пример: при переходе от монослоя двухцепной диадециленовой аммониевой соли к смеси этого мономера с диолеоилфосфатидилхолином скорость полимеризации резко уменьшается. При этом полимеризация возможна лишь при содержании мономера в смеси более 50% [76], что является следствием полной смешиваемости компонентов в монослое.

Таким образом, в монослоях ПАМ удается наглядно проследить влияние концентрации взаимной ориентации молекул и смешиваемости компонентов на кинетику полимеризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поверхностно-активные мономеры являются чрезвычайно удобными объектами для исследования влияния ассоциации и взаимной ориентации молекул мономеров на кинетику полимеризации в организованных системах. В частности, в результате анализа литературы по полимеризации ионогенных ПАМ удалось выявить универсальную зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера, связанную с появлением и изменением структуры ассоциатов ПАМ в процессе концентрирования системы.

Кроме того, полимеризация позволяет фиксировать ассоциаты мономеров и получать полимерные ориентированные системы коллоидных размеров, структурно подобные биологическим мембранам: мицеллы, липосомы, моно- и полислои. Это открывает возможности для широкого применения таких систем в различных областях науки и техники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akimoto A., Dorn K., Gros L., Ringsdorf H., Schupp H. // Angew. Chemie Intern. Ed. England. 1981. B. 20. № 1. S. 90.
2. Wagner N., Dose K., Koch H., Ringsdorf H. // FEBS Letters. 1983. V. 21. № 2. P. 368.
3. Bader H., Dorn K., Hupfer B., Ringsdorf H. // Polymer Membranes/Ed. by Gordon M. Berlin, 1985. P. 1.
4. Георгиева В. Р., Зубов В. П., Кабанов В. А., Каргин В. А. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. № 5. С. 1128.
5. Гальперина Н. И., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д., Моисеев В. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 5. С. 384.
6. Kangas D. A. // J. Polymer Sci. A. 1970. V. 8. № 7. P. 1813.
7. Ringsdorf H., Thunig D. // Makromolek. Chem. 1977. B. 178. № 8. S. 2205.
8. Егоров В. В., Клямкин А. А., Зайцев С. Ю., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 949.
9. Кабанов В. А., Алиев К. В., Каргина О. В., Патрикейва Т. И., Каргин В. А. // J. Polymer Sci. C. 1967. № 16. Р. 1079.
10. Wandrey Ch., Jaeger W., Reinisch G. // Acta Polymerica. 1981. V. 32. № 1. P. 197.
11. Топчиев Д. А., Нажметдинова Г. Т. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 636.
12. Логинова Н. Н., Гавурина Р. К., Александрова М. Л. // Высокомолек. соед. 1969. Т. 11. № 9. С. 643.
13. Чулпанов К. А., Рахматуллаев Х. Т., Джалилов А. Т. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. № 9. С. 94.
14. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. // Полимеризация ионизующихся мономеров. М., 1975. 224 с.
15. Топчиев Д. А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по радикальной полимеризации. Горький, 1989. С. 189.
16. Батраков Е. В. Дис. . . . канд. хим. наук М.: МГУ, 1988. 137 с.
17. Siol W. Dissertation. Universitat Mainz. BRD. 1979.
18. Breslow D. S., Kutner A. // J. Polymer Sci. 1958. V. 27. № 11. P. 295.
19. Топчиев Д. А. Дис. . . . д-ра хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1973.
20. Arai K. // Tes. Intern. Microsympos. «Radical Polymerization in Heterogeneous System». Smolenice, 1989. Р. 59.
21. Лисовец В. В., Куликова А. Е., Буданов Н. А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по радикальной полимеризации. Горький, 1989. С. 215.
22. Харатян В. Г., Егоян Р. В., Григорян В. В., Асратян Г. В., Дарбильян Э. Г. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по радикальной полимеризации. Горький, 1989. С. 206.

23. Рузинев Р. Р., Валиев М. А., Джалилов А. Т., Тиллаев А. Д. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по радикальной полимеризации. Горький, 1989. С. 215.
24. Мухамедиев М. Г., Бабаев Т. М. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по радикальной полимеризации. Горький, 1989. С. 216.
25. Гальперина Н. И., Гугунава Т. А., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1455.
26. Ringsdorf H. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1974. V. 15. № 3. P. 462.
27. Егорян Р. В., Хорозян А. Г., Даниелян В. А., Бейлерян Н. М. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по радикальной полимеризации. Горький, 1989. С. 141.
28. Larrabee C. E., Sprague E. D. // J. Polymer Sci. Polymer Letters Ed. 1979. V. 17. № 12. P. 749.
29. Egorov V. V. // Tes. Intern. Microsympos. «Radical Polymerization in Heterogeneous Systems». Smolenice. 1989. Р. 27.
30. Егоров В. В., Зубов В. П., Голубев В. Б., Шапиро Ю. Е., Древаль В. Е., Титкова Л. В., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 11. С. 803.
31. Егоров В. В., Батракова Е. В., Орлов Ю. Н., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 87.
32. Егоров В. В., Батракова Е. В., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 29. № 2. С. 217.
33. Егоров В. В., Батракова Н. В., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1859.
34. Ramesh V., Labes M. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 15. P. 4643.
35. Себякин Ю. Л., Егоров В. В., Абилова Д. Б., Ксенофонтова О. Б., Ким Е. Н., Евстегнеева Р. П. М., 1989 6 с.-Деп. в ОНИИТЭХИМ 04.07.89, № 623.
36. Hude A. J., Robb D. J. M. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 9. P. 2089.
37. Robb D. J. M. // PhD Thesis. University of Strathclyde. Glasgow, 1963.
38. Martin V., Ringsdorf H., Thunig D. Polymerization in Organized Systems. Midland and Makromolekular Monographs. V. 3. N. Y.; L.; Paris; Bonn. 1977. P. 175.
39. Hamid S., Sherrington D. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. № 6. P. 936.
40. Hamid S. M., Sherrington D. C. // Polymer. 1987. V. 28. № 5. P. 332.
41. Bistline R. G., Stirton A. J., Weil J. K., Povt W. S. // J. Amer. Oil Chem. Soc. 1956. V. 33. № 1. P. 44.
42. Paleos C. M., Stassinopoulou C. J., Malliaris A. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 2. P. 251.
43. Martin W., Ringsdorf H., Rotter H., Sutter W. // Makromolek. Chem. 1975. B. 176. № 7. S. 2029.
44. Овчинников Ю. А. Биоорганическая химия. М., 1987. С. 815.
45. Бадер Г., Дорн К., Хупфер Б., Рингсдорф Х. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 12. С. 2028.
46. Ringsdorf H., Schlarb B., Venzmer J. // Angew. Chemie. Intern. Ed. England. 1988. V. 27. № 1. P. 113.
47. Fendler J. H. Membrane Mimetic Chemistry. N. Y., 1982. 522 p.
48. Regen S. L., Czech B., Singh A. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 21. P. 6638.
49. Kunitake T., Nakashima N., Takarabe K. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 19. P. 5945.
50. Johnston D. S., Sanghera S., Pons M., Chapman D. // Biochim. Biophys. Acta. 1980. V. 602. № 1. P. 57.
51. O'Brien D. F., Whiteside T. H., Klingbiel R. T. // J. Polymer Sci. Polymer Letters Ed. 1981. V. 19. № 1. P. 95.
52. Hupfer B., Ringsdorf H., Schupp H. // Chem. Phys. Lipids. 1983. V. 33. № 6. P. 355.
53. Regen S. L., Singh A. Q., Oehme G., Singh M. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 3. P. 791.
54. Kusumi A., Singh M., Tirrell D. A., Oehme G., Singh A., Samuel N. K. P., Hyde J. S., Regen S. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 9. P. 2975.
55. Dorn K., Patton E. V., Klingbiel R. T., O'Brien D. F., Ringsdorf H. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1983. B. 184. № 4. S. 513.
56. Fendler J. H. // Israel J. Chem. 1985. V. 25. № 1. P. 3.
57. Егоров В. В., Батракова Е. В., Орлов Ю. Н., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 2. С. 87.
58. Birdi K. S. Lipid and Biopolymer Monolayers at Liquid Interfaces. N. Y., 1989. 325 p.
59. Адамсон А. Физическая химия поверхности. М., 1979. С. 568.
60. Naegele D., Ringsdorf H. // J. Colloid. Interface Sci. 1974. V. 47. № 3. P. 705.
61. Day D., Ringsdorf H. // J. Polymer Sci. Polymer Letters Ed. 1978. V. 16. № 5. P. 205.
62. Day D., Hub H. H., Ringsdorf H. // Israel J. Chem. 1979. V. 18. № 6. P. 325.
63. Day D., Ringsdorf H. // Makromolek. Chem. 1979. B. 180. № 4. S. 1059.
64. Hupfer B., Ringsdorf H. // Chem. Phys. Lipids. 1983. V. 33. № 5. P. 263.
65. Koch H., Ringsdorf H. // Makromolek. Chem. 1981. B. 183. № 1. S. 255.
66. Зайцев С. Ю., Зубов В. П. // Биологич. мембранны. 1988. Т. 5. № 3. С. 252.
67. Зайцев С. Ю. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1986. С. 164.
68. Naegele D., Ringsdorf H. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 15. № 12. P. 2821.
69. Naegele D., Lando J. B., Ringsdorf H. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 6. P. 1339.
70. Letts S. A., Fort T. Jr., Lando J. B. // J. Colloid Interface Sci. 1976. V. 56. № 1. P. 64.
71. Laschewsky A., Ringsdorf H. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 1936.
72. Егоров В. В., Зайцев С. Ю., Клямкин А. А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 194.

73. *Ringsdorf H., Schupp H.* // Organic Coating and Plastics Chem. 1980. V. 42. № 6. P. 379.
74. *Ringsdorf H., Schupp H.* // J. Macromol. Sci. Chem. 1981. V. 15. № 5. P. 1015.
75. *Bader R., Ringsdorf H., Schmidt B.* // Angew. Makromolek. Chemie. 1984. B. 123. № 3. S. 457.
76. *Buschl R., Hupfer B., Ringsdorf H.* // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. B. 183. № 3. S. 589.
77. *Elbert R., Folda T., Ringsdorf H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 25. P. 7687.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Институт биоорганической химии
им. М. М. Шемякина АН СССР

V. V. Yegorov, S. Yu. Zaitsev, V. P. Zubov

**RADICAL POLYMERIZATION OF MONOMERS CAPABLE
TO ASSOCIATION IN WATER**

S u m m a r y

Features of radical polymerization of ionogenic surface-active monomers capable to formation of associates in water in volume and in interphase are discussed. For compounds having the low surface activity the effect of formation of fluctuation associates of monomer molecules on the rate of polymerization is demonstrated. For micelle-forming compounds the features of polymerization in micelles of various types are described. For mono- and polylayer formations of lipide-like compounds the possibility of fixation of monomer associates by means of polymerization and possibilities of their application are shown. For all systems the effect of the structure of associates dependent on the way of their preparation, monomer structure and concentration on the kinetics of polymerization is observed. The universal dependence of the reduced rate of polymerization on the concentration of a monomer capable to association in water has been found.