

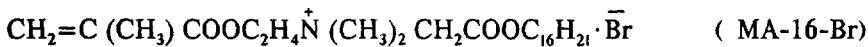
УДК 541.64:542.952

© 1992 г. В. В. Егоров, А. А. Клямкин, В. П. Зубов

**ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРОТЕКАНИЕ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В МОНОСЛОЕ
КАТИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО МОНОМЕРА
НА ГРАНИЦЕ ВОДА — ГАЗ**

Исследовано влияние соединений различной природы (электролита, алифатических спиртов, ПАВ, полимеров) на структурные изменения и протекание радикальной полимеризации в жидкоконденсированном слое катионного поверхностно-активного мономера — N,N-диметил-N-цетилацетил-метакрилоилэтаммоний бромида — на границе вода — аргон при давлении 20 дин/см. Отсутствие влияния октанола и лауриновой кислоты на скорость процесса связано с образованием ими отдельной фазы в монослое. Понижение скорости полимеризации в присутствии цетилтриметиламмонийбромида, гидрированного аналога мономера, этанола и ПЭГ, объяснено разбавлением слоя, а в присутствии полиакриловой кислоты — «удалением» части мономера из полимеризации. Возрастание скорости процесса под влиянием NaBr, цетилового спирта и белка IgG — следствие увеличения вязкости монослоя.

Из литературы известно, что добавки различных соединений оказывают влияние на коллоидно-химическое поведение, в частности на структурообразование в монослоях ПАВ на границе вода — газ [1—3]. В случае монослоев поверхностно-активных мономеров (ПАМ) изменение структуры слоя отражается на протекании радикальной полимеризации мономера [4, 5]. В этой связи цель настоящей работы — изучение влияния соединений различной природы: NaBr, этанола, октилового и цетилового спиртов, цетилтриметиламмонийбромида (ЦТАБ), лауриновой кислоты, N,N-диметил-N-цетилацетилизопропионилэтаммонийбромида, полиакриловой кислоты (ПАК, $M = 3,0 \cdot 10^3$), полиэтиленгликоля (ПЭГ, $M = 2,0 \cdot 10^3$) и иммуноглобулина (IgG) на скорость полимеризации поверхностно-активного мономера



в его жидкоконденсированном монослое с «упаковкой головок», полученном на границе вода — аргон при давлении 20 дин/см.

Все водорастворимые добавки вносили в подфазу, в водонерастворимые — в монослой ПАМ при низких давлениях. Значения начальной скорости полимеризации, инициированной нефильтрованным УФ-облучением при комнатной температуре, получены методом двумерной дилатометрии на весах Ленгмиюра — Блодже фирмы «Lauda» (ФРГ). Ее величину рассчитывали из кинетических кривых по уравнению: $v_{hp} = \Delta l_t / \Delta l_{max} t$, где Δl_t и Δl_{max} — контракция монослоя соответственно за время t и к концу полимеризации.

Изотермы $\pi - S$ мономерного, полимерного и смешанных монослоев получены методом Ленгмиюра — Блодже при 293 К.

В работе [5] установлено, что полимеризация ПАМ, инициированная УФ-светом, в их монослоях на границе вода — газ протекает по радикальному механизму и может быть описана уравнением

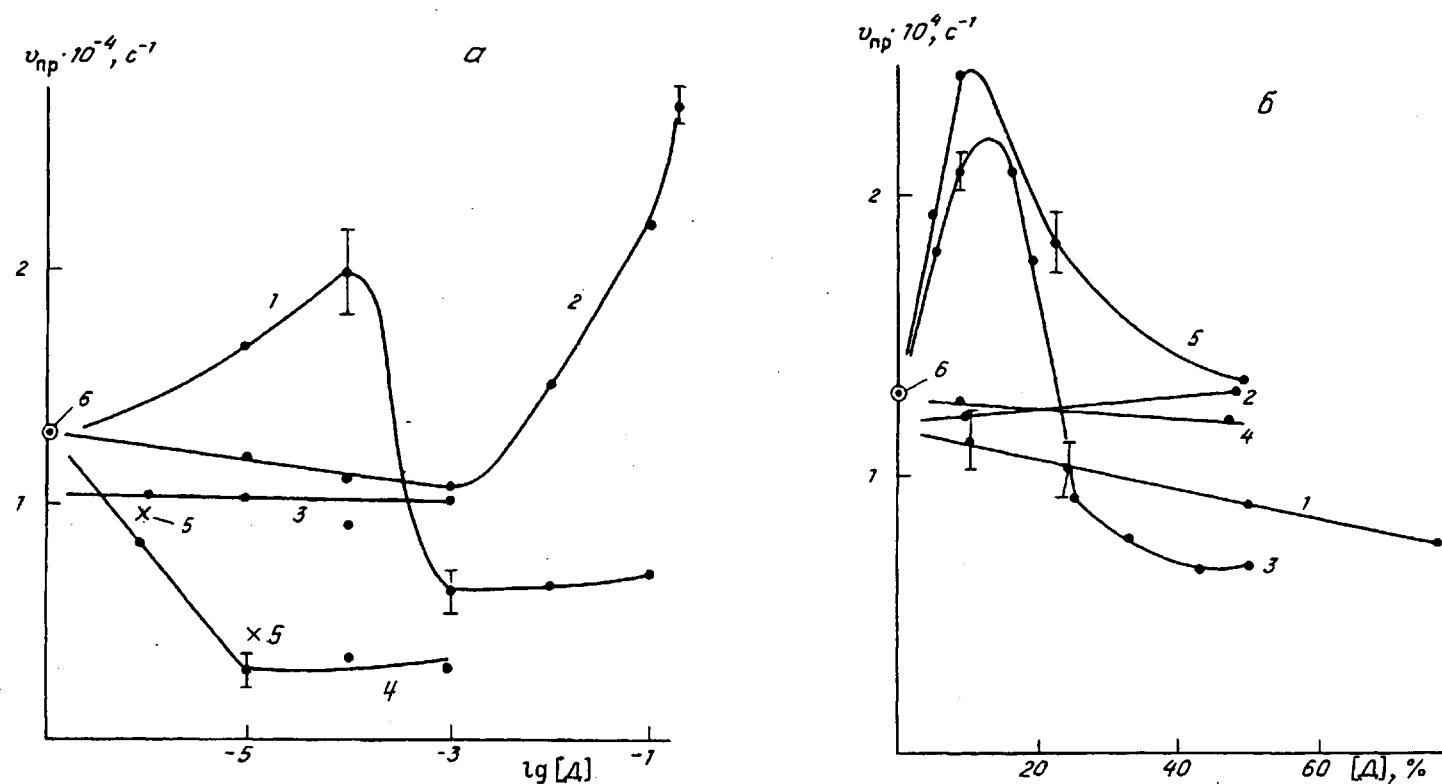


Рис. 1. Зависимость приведенной скорости полимеризации MA-16-Br в монослое от логарифма концентрации (моль/л) добавок в воде (а) и от их концентрации в монослое (б). $\pi = 20 \text{ мН/м}$, УФ-свет, 298 К. а: 1 — NaBr, 2 — этанол, 3 — ПЭГ, 4 — ПАК (рН = 8,1), 5 — ПАК (рН = 7), 6 — ПАМ без добавки; б: 1 — предельный аналог ПАМ, 2 — октанол, 3 — цетиловый спирт, 4 — лауриновая кислота, 5 — IgG, 6 — ПАМ без добавки

$$v = k_p k_o^{-0.5} v_i^{0.5} [M_m], \quad (1)$$

где k_p и k_o — константы скоростей реакций роста и обрыва цепи, v_i — скорость инициирования, $[M_m]$ — концентрация мономера в монослое. Можно полагать, что разные добавки будут приводить к изменению различных параметров процесса.

На рис. 1 представлены зависимости начальной скорости полимеризации, приведенной к концентрации мономера, от концентрации добавляемого соединения в монослое или подфазе. Видно, что для разных соединений они различны. Рассмотрим влияние отдельных соединений на характер зависимости в каждом конкретном случае в сравнении с изотермами давление — площадь ($\pi - S$), полученными для мономерного и смешанных монослоев (рис. 2). (Подробное обсуждение коллоидного поведения ПАМ в смешанных монослоях — предмет отдельной публикации.)

Как видно на рис. 1, а, увеличение концентрации NaBr в подфазе вызывает сначала возрастание, а затем понижение скорости полимеризации мономера. При этом наблюдается уплотнение слоя, возможно, с появлением в нем новой фазы с большей плотностью и прочностью (см. возрастание давления коллапса слоя и увеличение угла наклона изотермы к оси абсцисс, а также появление перегиба в присутствии NaBr — рис. 2, а).

Как следует из данных работы [5], уплотнение монослоя ПАМ путем увеличения поверхностного давления вызывает аналогичные эффекты. Первоначальное возрастание скорости процесса (уравнение (1)) связано с уменьшением величины константы скорости обрыва цепи k_o за счет увеличения вязкости слоя, а дальнейшее понижение — с переходом части мономера в неполимеризующееся состояние (константа скорости роста цепи k_p близка к нулю). Последнее характеризуется низкой подвижностью молекул ПАМ (диффузионный фактор) и таким их взаимным расположением, которое не способствует протеканию реакции роста цепи (структурный фактор).

Эта трактовка, по всей видимости, применима и к явлениям, наблюдаемым в присутствии NaBr. В ее пользу свидетельствует неполная полимеризация мономера в монослое в присутствии большой концентрации электролита (уменьшение Δl_{max} — таблица). Следует отметить, что аналогичным образом объясняли сходные эффекты, обнаруженные при исследовании полимеризации ПАМ в мицеллах в воде в присутствии электролита [6].

Важно отметить, что прочность полимерного слоя, полученного в присутствии электролита, заметно выше, чем в его отсутствие (см. π_{coll} в таблице).

Из данных рис. 1, а следует, что добавление этанола в подфазу сначала приводит к понижению скорости полимеризации, а далее к кажущемуся ее возрастанию. Последнее, как было установлено, вызвано потерей монослоем мономера за счет увеличения его растворимости в водно-этанольном растворе по сравнению с водой (например, усадка слоя при больших значениях π — рис. 2, а и кажущееся увеличение его контракции после полимеризации — таблица). При этом из данных рис. 2, а следует, что начальное понижение скорости процесса сопровождается расширением монослоя, по-видимому, в результате встраивания молекул спирта.

Уменьшение концентрации мономера в монослое, можно полагать, и является основной причиной понижения скорости его полимеризации (уменьшение $[M]$ в уравнении (1)). Аналогичное явление наблюдается в водных мицеллярных растворах ПАМ в присутствии этанола [6].

В результате полимеризации образуется достаточно непрочный слой. Об этом свидетельствует понижение значения давления коллапса для соответствующего полимера по сравнению с монослоем, полученным в отсутствие спирта (таблица).

Рассмотрим влияние добавок, практически не растворяющихся в воде. К ним относятся длинноцепные спирты и ПАВ. Как видно на рис. 1, а, при добавлении в монослой предельного аналога ПАМ скорость полимери-

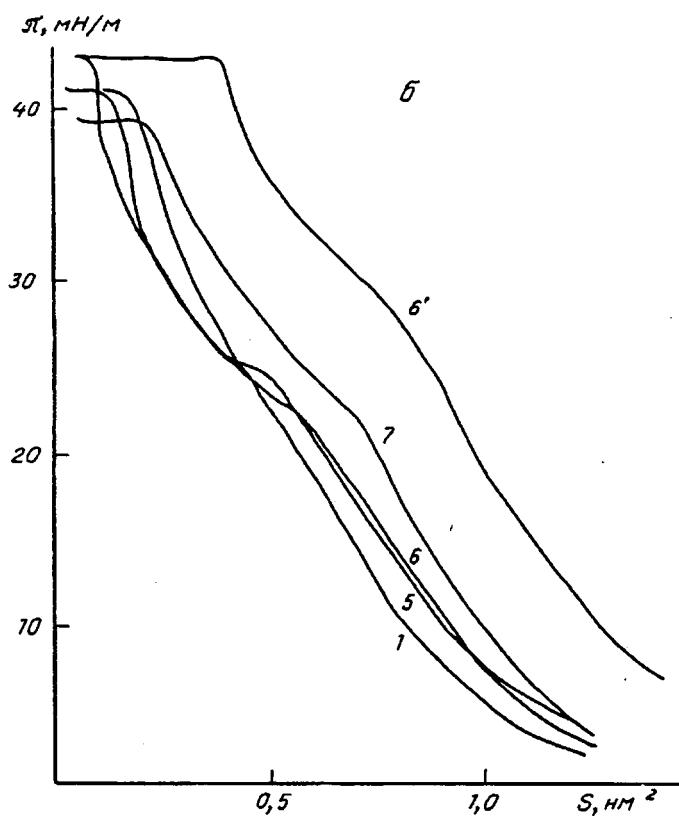
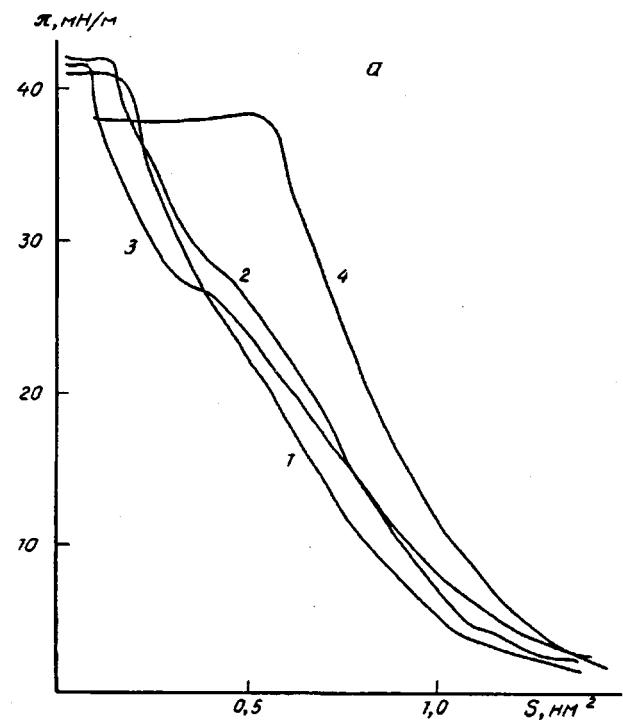


Рис. 2а, б

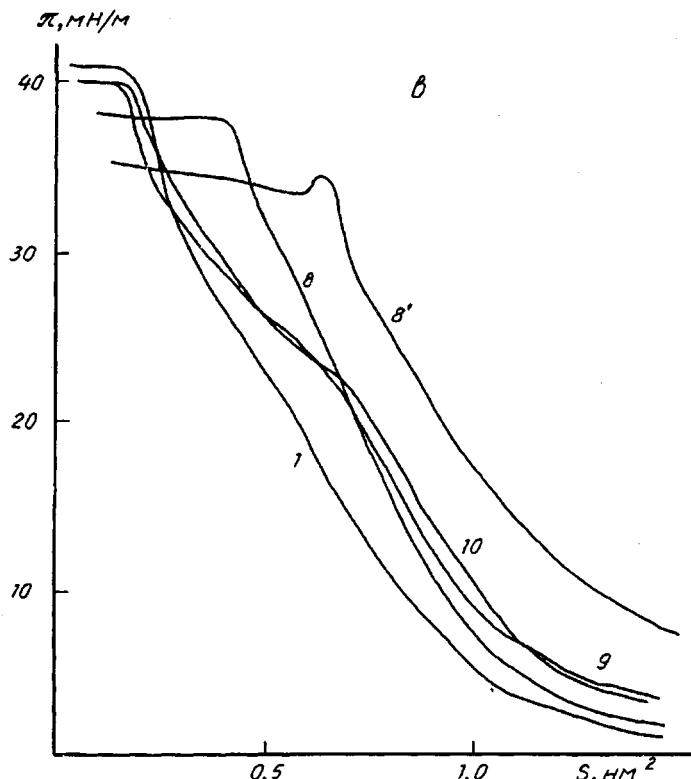


Рис. 2. Изотермы давление — площадь для чистого (1) и смешанных монослоев MA-16-Br с добавками (2—10): 2 — NaBr (10^{-4} моль/л); 3 — C_2H_5OH (10^{-4} моль/л); 4 — предельный аналог ПАМ (10%); 5 — $C_8H_{17}OH$ (9%); 6, 6' — $C_{16}H_{33}OH$ (6 — 9%, 6' — 50%); 7 — $C_{11}H_{23}COOH$ (17%); 8, 8' — ПАК (8 — 10^{-4} , 8' — 10^{-3} , моль/л); 9 — ПЭГ (10^{-6} моль/л); 10 — IgG (0,023%). УФ-свет, 298 К

зации мономера понижается по мере увеличения концентрации добавки. То же происходит в присутствии ЦТАБ. При этом наблюдается расширение монослоя за счет встраивания ПАВ, однако слой остается гомофазным (рис. 2, б). Все это позволяет полагать, что причиной понижения скорости полимеризации в таких случаях, как и в мицеллах в объеме [7], является уменьшение концентрации мономера. В пользу этого свидетельствует неизменность величины Δl_{max} (таблица).

Существенно отметить, что ПАВ, по-видимому, остается в составе слоя после полимеризации. На это может указать уменьшение давления коллапса смешанного монослоя по сравнению с полип-ПАМ (таблица).

Из рис. 1, б следует, что октанол и лауриновая кислота также встраиваются в монослой (см. его расширение на рис. 2, б), но при этом практически не влияют на скорость полимеризации мономера. Аналогичные явления в литературе связывают с образованием добавкой отдельной фазы [4]. На формирование фазово-разделенного слоя могут указывать и данные рис. 2, б — в частности, появление плато на изотерме π — S . Сохранение величины максимальной контракции слоя под действием УФ-света в случае лауриновой кислоты может быть следствием ее сохранения в монослое после полимеризации, а увеличение Δl_{max} в присутствии октанола — следствием его потери (таблица). При этом в обоих случаях величина давления коллапса полимера близка значению для чистого полип-ПАМ.

Следует заметить, что отмеченные кинетические явления встречаются и в смешанных мицеллах ПАМ и ПАВ в объеме [7].

Значения максимальной контракции мономера (Δl_{\max}) и давления коллапса полимера ($\pi_{\text{колл}}$) в монослое на границе вода — газ (УФ-свет, без инициатора, 298 К)

Добавка	<i>c</i>	Δl_{\max} , см	$\pi_{\text{колл}}$, мН/м
—		12,2	62,5
NaBr	10^{-2} моль/л *	8,2	65,5
C ₂ H ₅ OH	10^{-1} моль/л *	14,8	49,5
C ₈ H ₁₇ OH	17% **	16,4	61,0
C ₁₆ H ₃₃ OH	50% **	11,7	57,0
C ₁₁ H ₂₃ COOH	17% **	12,8	62,0
ЦТАБ	25% **	12,4	52,5
ПАК	10^{-3} моль/л *	5,0	64,5
ПЭГ	10^{-3} моль/л *	16,5	60,0
IgG	$2,3 \cdot 10^{-2}$ % **	13,6	58,0

* В подфазе, ** в монослое.

Более сложная картина, отличная от эффектов в объеме, наблюдается при добавлении цетилового спирта к монослою ПАМ (рис. 1, б). Сначала скорость полимеризации мономера возрастает, а затем понижается. То же наблюдалось при растворении электролита в подфазе (рис. 1, а), однако цетиловый спирт в условиях эксперимента практически нерастворим в воде. Он весь находится в монослое и не теряется даже при больших значениях поверхностного давления (см. расширение слоя на рис. 2, б). Это позволяет предложить следующую трактовку явлений, наблюдавшихся в данном случае. Первоначальный рост скорости процесса — следствие понижения k_o в результате увеличения вязкости монослоя (одновременно с его прочностью — рост $\pi_{\text{колл}}$ на рис. 2, б) за счет частичного встраивания спирта в его гидрофобную область с образованием отдельной фазы, предполагаемая структура которой приведена ниже.



Образование такой фазы может способствовать равная длина алифатических цепей в молекулах спирта и ПАМ. Дальнейшее понижение скорости полимеризации может быть следствием уменьшения концентрации ПАМ в результате разбавления его монослоя спиртом.

Сохранение величины максимальной контракции в этом случае при одновременном понижении давления коллапса полимера может свидетельствовать о полной полимеризации мономера, по-видимому, без потери спирта.

Рассмотрим влияние водорастворимых полимеров и белка. Из рис. 1, а видно, что увеличение концентрации ПЭГ и ПАК в воде вызывает понижение скорости полимеризации мономера, в последнем случае более значительное. При этом наблюдается расширение монослоя, что свидетельствует о встраивании добавки либо ее взаимодействии с мономером (рис. 2, в). Известно, что ПАК способна связывать катионные ПАВ с образованием поликомплексов. В таком случае, например в мицеллярных растворах катионных ПАМ, наблюдается понижение скорости полимеризации в результате «удаления» из полимеризации части мономера, связанной с полианионом (k_p близка к нулю — результат действия диффузационного и структурного факторов) [8].

Аналогичное явление, по-видимому, наблюдается и в монослоях ПАМ. В пользу этого свидетельствуют следующие факты. Во-первых, непрерывное

расширение монослоя при увеличении концентрации поликислоты, наблюдающееся даже при значительных давлениях, что указывает на частичное встраивание ПАК в слой и прочное ее удерживание. Во-вторых, происходит понижение давления коллапса при сохранении однофазной системы (рис. 2, *в*), свидетельствующее о «разрыхлении» всего слоя под влиянием ПАК. В-третьих, значительно уменьшается Δl_{max} , т. е. сохраняется часть ПАМ в незаполимеризованном виде (таблица). И, наконец, дополнительно понижается скорость процесса в условиях, оптимальных для образования поликомплекса ($pH = 8,1$ — диссоциированная поликислота —ср. соответствующую кривую на рис. 1, *а* и точки, помеченные крестом). Увеличение давления коллапса для полимера в этом случае может быть следствием образования прочного комплекса ПАК с поли-ПАМ (таблица).

В случае добавления ПЭГ можно полагать, что первоначальное понижение скорости процесса является следствием разбавления монослоя добавкой. При этом наблюдающаяся завышенная контракция слоя после полимеризации может быть следствием потери полимера в ходе процесса. На это указывает сохранение значения давления коллапса слоя поли-ПАМ (таблица). Отсутствие дополнительного уменьшения скорости процесса в области высоких концентраций ПЭГ может быть обусловлено адсорбцией первых молекул полимера на монослое и, таким образом, его экранированием. На слабое связывание ПЭГ с ПАМ указывает потеря полимера слоем при больших давлениях (рис. 2, *в*).

Важно отметить, что аналогичное влияние данных полимеров на протекание полимеризации мономера наблюдается и в мицеллярных растворах ПАМ в воде [8].

При добавлении к монослою ПАМ мембранный белка, каким является иммуноглобулин IgG, наблюдается сначала возрастание, а затем понижение скорости полимеризации мономера (рис. 1, *б*). Одновременно происходит расширение слоя с образованием в нем новой фазы, что свидетельствует о встраивании белка (рис. 2, *в*). Известная способность мембранных белков тормозить подвижность молекул, находящихся в их ближайшем окружении в мембране [9], позволяет следующим образом интерпретировать наблюдающиеся явления. Первые молекулы иммуноглобулина, встроившиеся в монослой, вызывают увеличение вязкости прилегающего к ним слоя, сопровождающееся понижением величины k_r , что приводит к росту скорости полимеризации. При дальнейшем увеличении количества белка достигается такая его критическая концентрация, при которой «области торможения» вступают в контакт и далее, по-видимому, начинают перекрываться с образованием участков «сверхвысокой» вязкости (схема II). Здесь подвижность мономера столь низка, что он становится неспособным к участию в реакции роста цепи (k_p близка к нулю — диффузионный фактор). Результат — понижение скорости процесса.



В пользу такой трактовки может свидетельствовать кажущееся увеличение значения максимальной контракции слоя в процессе полимеризации, являющееся, по всей видимости, результатом частичной потери монослоем мономер-белкового комплекса, а также понижение давления коллапса слоя после полимеризации, очевидно, в результате частичного сохранения в нем IgG (таблица).

Предложенная трактовка позволяет, исходя из значения критической концентрации иммуноглобулина, оценить количество молекул ПАВ, поведение которых в монослое определяется поведением белка. Оно составляет около 4000 молекул на одну молекулу IgG, что близко литературным данным (3500 молекул липида в мембране на одну молекулу белка [9]). Этот результат является еще одним подтверждением предложенной трактовки явления.

Таким образом, проведенное исследование позволило установить, что соединения, способные изменять расположение или подвижность молекул в монослоях ПАВ, оказывают существенное влияние на кинетическое поведение ПАМ в процессе радикальной полимеризации. В ряде случаев наблюдаемые явления отличны от встречающихся при радикальной полимеризации в мицеллах ПАМ. Это указывает на различия в поведении некоторых соединений в монослоях и в сферических мицеллах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Defay R., Prigogine I., Bellemans A., Everett D. H./Surface Tension and Adsorption.* London, 1966. Ch. 6.
2. *Chapman D., Oweng N. F., Phillips M. C., Walker D. A./Biochim. Biophys. Acta.* 1969. V. 183. P. 458.
3. *Hernandez I., Esterlich I., Montero M. T., Valls O./Colloid Polym. Sci.* 1989. V. 267. P. 622.
4. *Buschl R., Hupfer B., Ringsdorf H./Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1982. V. 3. P. 589.
5. Егоров В. В., Клямкин А. А., Зайцев С. Ю., Зубов В. П./Биол. мембранны. 1989. Т. 7. № 12. С. 1318.
6. Егоров В. В., Ксенофонтова О. Б., Пермин А. Б./Коллоид. журн. 1991. Т. 53. № 4. С. 637.
7. Егоров В. В., Ксенофонтова О. Б., Клямкин А. А./Коллоид. журн. 1991. Т. 53. № 1. С. 14.
8. Егоров В. В., Ксенофонтова О. Б., Батракова Е. Б./Коллоид. журн. 1991. Т. 53. № 2. С. 143.
9. *Lees M. B., Sakura I. D., Sapirstein V. S., Curatolo W./Biochim. Biophys. Acta.* 1979. V. 559. P. 209.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12.02.92

V. V. Yegorov, A. A. Klyamkin, V. P. Zubov

EFFECT OF VARIOUS COMPOUNDS ON RADICAL POLYMERIZATION IN THE MONOLAYER OF THE CATIONIC SURFACE-ACTIVE MONOMER IN THE WATER — GAS INTERPHASE

S u m m a r y

Effect of various compounds (electrolyte, aliphatic alcohols, surfactants, polymers) on structural changes and proceeding of radical polymerization in the liquid-condensated layer of the cationic surface-active monomer N,N-dimethyl-, N-cetylacetyl-methacryloylethylammonium bromide on the water-argon boundary under the 20 dyn/cm pressure has been studied. The absence of octanol and lauric acid effect on the rate of the process is related with the formation of their separate phase in the monolayer. Decrease of the rate of polymerization in the presence of cetyltrimethylammonium bromide being the hydrated analog of the monomer, PEG and ethanol is explained by dilution of the layer, while in the presence of polyacrylic acid by removal of the part of monomer from polymerization. Increase of the rate of the process under the effect of NaBr, cetyl alcohol and IgG protein is a result of increasing of viscosity of the monolayer.