

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1994, том 36, № 8, с. 1237 - 1241

СИНТЕЗ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515+18)

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ КАТИОННОГО ЛИПИДОПОДОБНОГО МОНОМЕРА В МОНОСЛОЕ НА ГРАНИЦЕ ВОДА-ГАЗ

© 1994 г. В. В. Егоров, Н. В. Супрун, А. А. Клямкин, В. П. Зубов

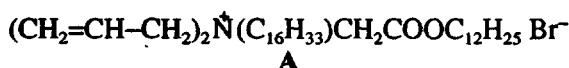
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

117234 Москва, Ленинские горы

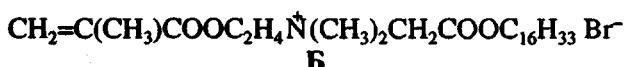
Поступила в редакцию 07.09.93 г.

Методом двумерной дилатометрии на весах Ленгмюра исследована радикальная полимеризация двухцепного катионного мономера N,N-диглобутил-N-цетилдодециламмоний бромида в монослое на границе вода-газ. Скорость полимеризации снижается с увеличением латерального давления в растянутом и конденсированном монослое жидкости с высокой плотностью упаковки, но увеличивается в конденсированном слое жидкости с низкой плотностью упаковки молекул. Это связано с влиянием плотности упаковки на заряд и подвижность реагирующих частиц. Изучено влияние соединений различной природы; электролита, спирта, ПАВ и водорастворимых полимеров на протекание полимеризации мономера в конденсированном жидким монослое с низкой плотностью упаковки. В присутствии указанных соединений наблюдается снижение скорости полимеризации мономера. В случае этанола и ПАВ это связано с разбавлением монослоя, а в случае бромида натрия, полиэтиленгликоля и полиакриловой кислоты с переходом части мономера в неполимеризующееся состояние.

Известно, что структура слоя определяет особенности радикальной полимеризации одноцепных поверхностно-активных мономеров в монослоях на границе вода-газ [1, 2]. Эти слои, в известной степени моделирующие клеточные мембранны, могут быть использованы для изучения влияния различных факторов на структуру и свойства последних. Вместе с тем наиболее близкими к биомембранам и их липидным слоям моделями являются монослои двухцепных липидоподобных мономеров, исследованию которых посвящена настоящая работа. В качестве структурного аналога липида взято двухцепное соединение следующей формулы:



Его поведение в монослое сравнивали с поведением одноцепного катионного мономера



Структурообразование и радикальную полимеризацию мономеров в монослое, инициированную УФ-облучением ($\lambda_{\max} = 254$ нм), исследовали на пленочных весах Ленгмюра FWI фирмы "Lauda" (ФРГ) при 293 К. Контракцию монослоя в процессе облучения измеряли при постоянном поверхностном давлении. Скорость полимеризации рассчитывали по формуле

$$w = \Delta h_i / \Delta h_{\max} t,$$

где Δh_i – контракция монослоя за время t , Δh_{\max} – максимальная контракция слоя к концу полимеризации.

В предварительных опытах было найдено, что соединение A образует на поверхности воды устойчивые монослои, УФ-облучение которых при постоянном давлении сопровождается контракцией, связанной с протеканием полимеризации мономера по радикальному механизму [2].

На рис. 1 представлена зависимость приведенной начальной скорости полимеризации мономера в монослое от величины поверхностного

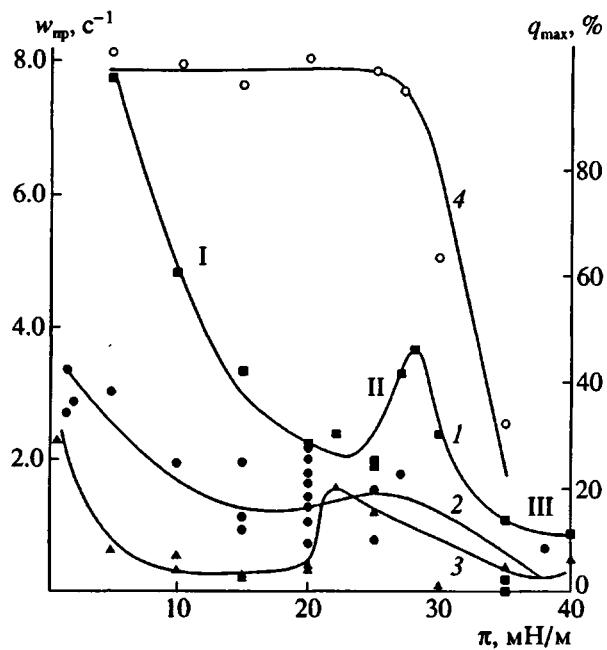


Рис. 1. Зависимости приведенной скорости полимеризации (1-3) и максимальной конверсии (4) от величины латерального давления в монослое для мономеров А (1, 4), Б (2) и С (3); УФ-облучение, 293 К.

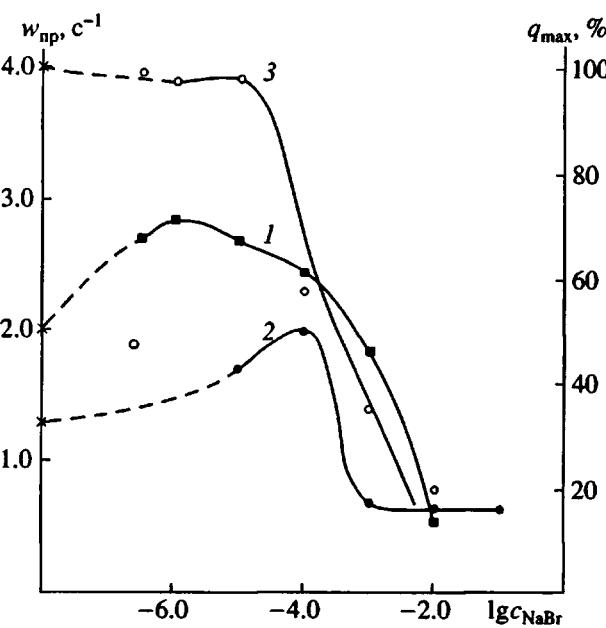
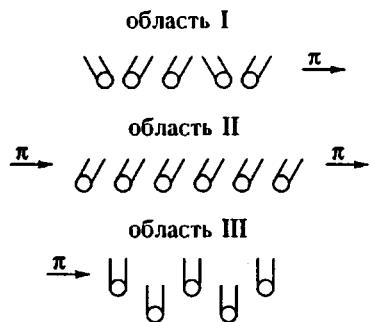


Рис. 2. Зависимости приведенной скорости полимеризации (1, 2) и максимальной конверсии (3) от логарифма концентрации бромида натрия в подфазе для мономеров А при 25 мН/м (1, 3) и Б при 20 мН/м (2); УФ-облучение, 293 К.

давления. Видно, что она состоит из трех участков: I, III – снижения и II – роста скорости полимеризации при увеличении давления. Их появление можно объяснить тремя разными состояниями монослоя: жидкокрастворенным (I) и конденсированным с меньшей и большей плотностью упаковки молекул (II, III).

Расположение молекул в монослое можно схематически представить следующим образом:



Такая модель позволяет связать особенности

Площадь, приходящаяся на молекулу мономера А в монослое (25 мН/м, 293 К)

Добавка	Концентрация $c \times 10^2$, моль/л	S , нм ²
–	–	0.78
NaBr	1	0.70
C ₂ H ₅ OH	0.1	0.90
ПАК	1	0.88
ПЭГ	0.1	0.83

кинетики радикальной полимеризации мономера со структурой его монослоя.

В работе [2] показано, что скорость полимеризации мономера в монослое может быть описана уравнением $w = k_p k_o^{-0.5} w_i^{0.5} [M]$, где k_p и k_o – константы скоростей реакций роста и бимолекулярного обрыва цепи, w_i – скорость инициирования полимеризации, $[M]$ – концентрация мономера в монослое.

В соответствии с указанным уравнением, по аналогии с работой [2], уменьшение скорости полимеризации с ростом давления в области I может быть связано со снижением заряда (степени диссоциации) реагирующих частиц, главным образом радикалов роста. Повышение скорости в области II объясняется уплотнением и увеличением вязкости слоя, приводящим к снижению k_o . Уменьшение скорости в области III вызвано переходом мономера в неполимеризующееся состояние ($k_p = 0$), в котором низкая подвижность мономера и взаимное расположение его молекул (схема) не способствуют протеканию реакции роста цепи. В пользу последней трактовки свидетельствует снижение величины максимальной конверсии (рис. 1), а также совпадение изотерм давление–площадь для монослоя, образующегося после облучения, и монослоя мономера.

Сравнение зависимостей скорости полимеризации от величины латерального давления для двухцепенного мономера А, его одноцепенного ана-

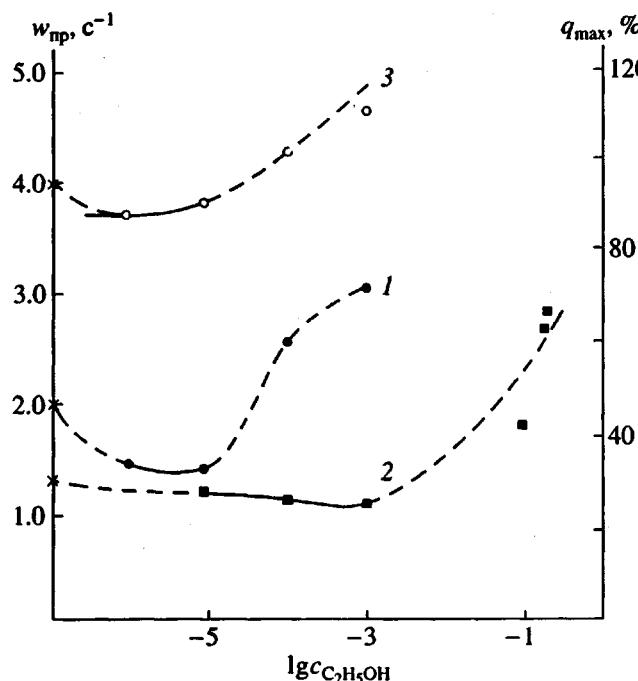


Рис. 3. Зависимости приведенной скорости полимеризации (1, 2) и максимальной конверсии (3) от логарифма концентрации этанола в подфазе для мономеров А при 25 мН/м (1, 3) и Б при 20 мН/м (2); УФ-облучение, 293 К.

лога N-метилN,N-диаллилдодецилазетиламмоний бромида (С), и мономера Б показывает (рис. 1), что указанные зависимости для соединений А и С близки по виду. Это не удивительно, поскольку оба соединения содержат одинаковую головную группу. Второй важной особенностью данных соединений является то, что они образуют в отличие от мономера Б хорошо организованные слои с четко выраженным переходами между состояниями монослоя. Это отчетливо видно и на рис. 1 (см. переход между областями II и III).

Рассмотрим влияние добавок соединений различной природы на протекание полимеризации двухцепочечного мономера А в области II монослоя (25 мН/м, 293 К) и сравним полученные данные с результатами для одноцепочечного мономера Б (20 мН/м, 293 К).

На рис. 2 видно, что увеличение ионной силы подфазы путем добавления NaBr вызывает сначала повышение скорости полимеризации мономера, а затем ее снижение. Аналогичные эффекты наблюдаются для одноцепочечного мономера Б (рис. 2). Они объясняются аналогично влиянию давления. Рост скорости процесса связан с уплотнением монослоя (таблица) и снижением k_o , а ее уменьшение — с переходом монослоя в состояние III, в котором мономер не способен к полимеризации. Последний вывод подтверждается снижением величины максимальной конверсии мономера А в данной области (рис. 2).

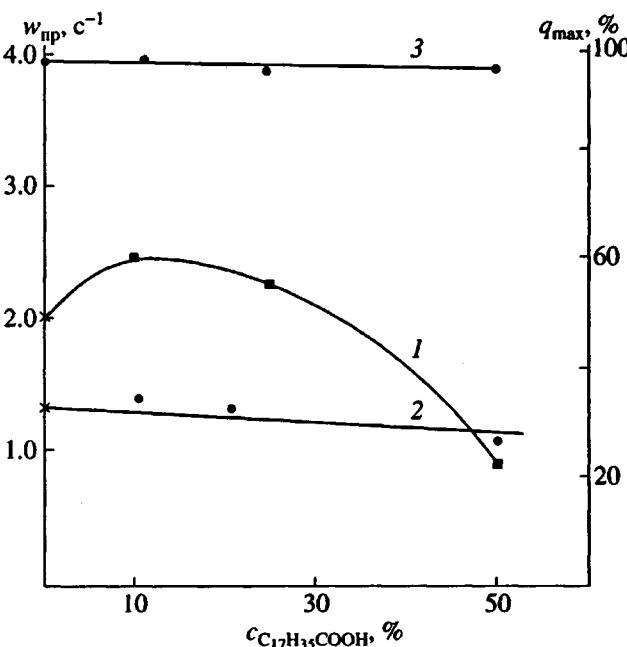


Рис. 4. Зависимости приведенной скорости полимеризации (1, 2) и максимальной конверсии (3) от концентрации ПАВ в монослое для смеси мономера А с $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ при 25 мН/м (1, 3) и мономера Б с $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COOH}$ при 20 мН/м (2); УФ-облучение, 293 К.

Сравнение данных для одноцепочечного и двухцепочечного мономеров показывает, что в последнем случае все эффекты наступают в области больших концентраций электролита, что может быть связано с более высокой степенью организации и большей консервативностью монослоя липидоподобного мономера.

Анализ данных по влиянию этанола (рис. 3) свидетельствует о том, что увеличение его концентрации в воде приводит к снижению скорости полимеризации мономера А одновременно с расширением его монослоя (таблица) (кажущееся увеличение скорости полимеризации и максимальной конверсии мономера в области больших концентраций спирта вызвано разрушением монослоя). Этот эффект аналогичен наблюдаемому в случае одноцепочечного соединения Б и связан с разбавлением мономера в монослое спиртом. В пользу этого свидетельствует и 100%-ная конверсия ПАМ. Важно отметить, что в случае липидоподобного ПАМ наблюдающийся эффект выражен более четко и наблюдается существенно раньше, в области меньших концентраций добавки. Последнее может быть результатом большей растворимости этанола в монослое менее гидрофильного по сравнению с одноцепочечным двухцепочечного мономера.

Эффект разбавления еще более существен в случае монослоев мономеров, содержащих ПАВ. На рис. 4 и рис. 5 представлены данные для

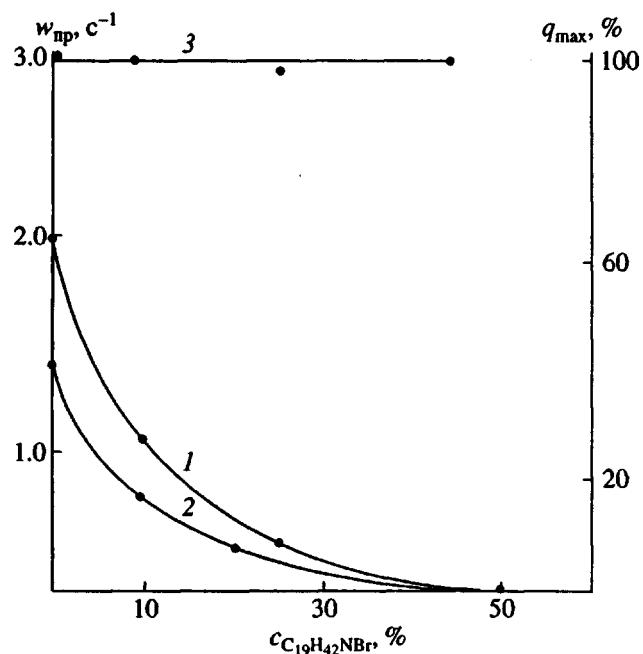


Рис. 5. Зависимости приведенной скорости полимеризации (1, 2) и максимальной конверсии (3) от концентрации ПАВ в монослое для смеси мономера А с $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)\text{NBr}$ при 25 мН/м (1, 3) и мономера Б с $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}^-$ при 20 мН/м (2); УФ-облучение, 293 К.

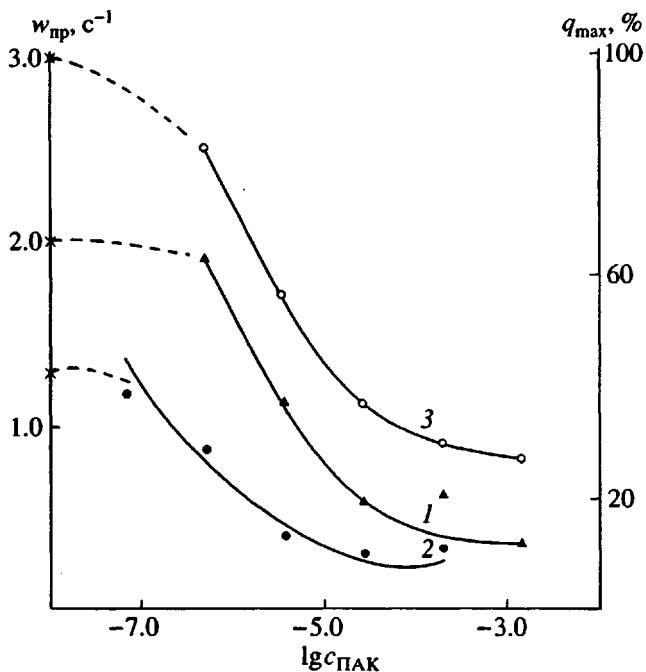


Рис. 6. Зависимости приведенной скорости полимеризации (1, 2) и максимальной конверсии (3) от логарифма концентрации поликарболовой кислоты в подфазе для мономера А при 25 мН/м (1, 3) и мономера Б при 20 мН/м (2); УФ-облучение, 293 К.

смешанных монослоев липидоподобного мономера со стеариновой кислотой и цетилtrimетиламмоний бромидом. Как видно из рис. 4, после небольшого начального роста скорость полимеризации мономера монотонно снижается при увеличении количества анионного ПАВ в монослое. Последний эффект ярко выражен в случае катионного ПАВ (рис. 5). Известно, что монослои, состоящие из двух поверхностно-активных соединений, могут быть либо смешанными, либо фазоразделенными. Это зависит от строения указанных соединений, главным образом от природы их головных групп. Так, ПАВ с одинаковой природой "головки" более склонны к образованию смешанных слоев, а различающиеся ее природой – фазоразделенных [3]. Такой эффект отчетливо выражен в случае монослоев одноцепных ПАВ (рис. 4, рис. 5), для которых наблюдается отсутствие влияния анионного ПАВ на полимеризацию катионного мономера, но уменьшение скорости полимеризации последнего под влиянием катионного ПАВ. Аналогичный случай, по-видимому, имеет место также и при полимеризации двухцепного мономера. Однако в этом случае, если эффекты катионного ПАВ и низкой концентрации анионного ПАВ не вызывают сомнений, то снижение скорости полимеризации в области значительных концентраций анионной добавки свидетельствует в пользу образования смешанного слоя. Такая трактовка подтверждается анализом изотерм указанных монослоев. В частности, на изотермах давление–площадь для монослоев двухцепного ПАВ со стеариновой кислотой (низкие концентрации) наблюдается отчетливое плато в области давления коллапса монослоя мономера, что указывает на образование фазоразделенного монослоя. Этот эффект исчезает в области высоких концентраций кислоты.

Явление другого рода наблюдается при добавлении в систему водорастворимых полимеров: ПЭГ ($M = 2.0 \times 10^4$) и поликарболовой кислоты ($M = 3.0 \times 10^4$). На рис. 6 и рис. 7 приведены соответствующие зависимости для монослоев двухцепного и одноцепного соединения. Видно, что добавление ПЭГ, практически не отражаясь на полимеризации одноцепного мономера, в случае липидоподобного ПАВ вызывает сначала существенный рост скорости полимеризации и потом ее снижение. Известно, что ПЭГ склонен к взаимодействию с гидратной оболочкой липида, приводящему, по-видимому, к образованию слабого комплекса [4, 5]. Этот эффект наблюдается в мицеллярных растворах катионных мономеров, причем он более отчетливо выражен в случае высокоорганизованных мицелл длинноцепного мономера, вызывая снижение скорости его полимеризации [6]. Аналогично этому, в монослоях ПАМ практически отсутствует влияние ПЭГ на низкоорганизованные слои одноцепного мономера и наблюдается заметный эффект в случае

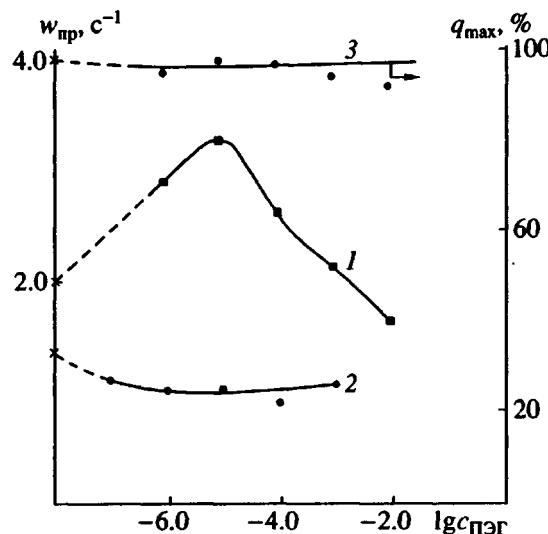


Рис. 7. Зависимости приведенной скорости полимеризации (1, 2) и максимальной конверсии (3) от логарифма концентрации полиэтиленгликоля в подфазе для мономера А при 25 мН/м (1) и мономера Б при 20 мН/м (2); УФ-облучение, 293 К.

высокоорганизованных монослоев двухцепочечного соединения. Влияние ПЭГ в последнем случае по аналогии с влиянием ионной силы или поверхностного давления (см. выше) можно интерпретировать как результат возрастания вязкости монослоя. Существенно отметить, что во всем диапазоне концентраций ПЭГ достигается 100%-ная конверсия мономера (рис. 7).

Добавление ПАК вызывает снижение скорости полимеризации и максимальной конверсии

мономера как в случае одноцепочечного, так и в случае двухцепочечного соединения (рис. 6). Это связано с образованием прочного комплекса между катионным мономером и полианионом, в результате чего по диффузионным и стерическим причинам мономер оказывается неспособным к полимеризации. Важно, что указанный эффект наступает значительно раньше в случае низкоорганизованного монослоя одноцепочечного мономера.

Приведенные в работе данные указывают на возможность управления процессом радикальной полимеризации в монослоях мономеров путем изменения поверхностного давления, либо посредством введения в систему добавок соединений различной природы. Добавленные соединения в большинстве случаев остаются в составе монослоя после полимеризации, что открывает путь для получения соответствующих смешанных монослоев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров В.В., Зайцев С.Ю., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1587.
2. Клямкин А.А. Дис. ... канд. хим. наук М.: МГУ, 1992.
3. Бадер Г., Дорн К., Хунфер Б., Рингсдорф Х. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 12. С. 2028.
4. Tilcock C.P.S., Fisher D. // Biochim. Biophys. Acta. 1922. V. 688. P. 640.
5. Stroeve P. // Thin Solid Films. 1984. V. 180. P. 241.
6. Егоров В.В., Ксенофонтова О.Б. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1780.

Radical Polymerization of a Cationic Lipidlike Monomer at Water–Air Interface

V. V. Egorov, N. V. Suprun, A. A. Klyamkin, and V. P. Zubov

Moscow State University, Lenin Hills, Moscow, 117234 Russia

Abstract – Radical polymerization of *N,N*-diallyl(*N*-cetyl)dodecylammonium bromide, which is a cationic monomer containing two hydrocarbon chains, in a monolayer at water–air interface was studied using two-dimensional dilatometry. The polymerization rate decreased with an increase in lateral pressure in expanded monolayer and condensed monolayer with high packing density; however, it increased in a condensed layer with low density of the molecular packing. This behavioral pattern was explained by the effect of packing density on the charge and mobility of the reacting species. The effect of various compounds (an electrolyte, ethanol, surfactant, and water-soluble polymers) on monomer polymerization in the condensed monolayer with low packing density was investigated. In the presence of these compounds, the polymerization rate decreased. In the case of ethanol and surfactant, this was due to the dilution of monolayer, whereas when sodium bromide, poly(ethylene glycol), or poly(acrylic acid) were added, some of the monomer was found to become nonpolymerizable.