

УДК 541(64+183)

## СМЕШАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МОНОСЛОИ НА ОСНОВЕ НЕИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2002 г. С. Б. Марченко\*, Е. В. Рогова\*, И. А. Грицкова\*, С. Ю. Зайцев\*\*

\*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

\*\*Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук  
117997 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 16/10

Поступила в редакцию 25.09.2001 г.

Принята в печать 24.01.2002 г.

Изучены смешанные монослои неионных ПАВ  $\alpha$ -(карбоксиэтил)- $\omega$ -(триметилсилокси)полидиметилсилоксана и проксанола. Как индивидуальные компоненты, так и их смеси разного состава образуют устойчивые пленки на границе раздела вода–воздух. Главной особенностью смешанных монослоев является увеличение на 36 % давления коллапса, по сравнению с монослоем индивидуального  $\alpha$ -(карбоксиэтил)- $\omega$ -(триметилсилокси)полидиметилсилоксана. Установлено, что существует оптимальный интервал массовых соотношений  $\alpha$ -(карбоксиэтил)- $\omega$ -(триметилсилокси)полидиметилсилоксан : проксанол (1.0 : 0.2–1.0 : 0.6), в котором одновременно проявляется вклад каждого компонента в формирование устойчивой пленки на границе раздела вода–воздух. Показано, что при полимеризации стирола в присутствии смесей данных ПАВ с такими составами образуются полимерные суспензии, устойчивые в процессе синтеза.

### ВВЕДЕНИЕ

В области гетерофазной полимеризации в последнее время были достигнуты существенные успехи. Особо важную роль в этом отношении сыграли исследования механизма образования ПМЧ и формирования факторов устойчивости в их межфазных слоях [1–6]. Было установлено, что высокой устойчивостью характеризуются частицы, в поверхностном слое которых на ранних стадиях процесса начинают действовать и электростатический, и структурно-механический факторы стабилизации. Это достигается путем использования в качестве инициатора персульфата калия, обеспечивающего образование на концах полимерных цепей ионогенных функциональных групп, а также растворимых в мономере и несовместимых с образующимся полимером ПАВ, которые в межфазном слое ПМЧ обуславливают стерическую стабилизацию [7, 8].

С этой целью применяют также смеси ионогенных ПАВ с неионными при содержании неи-

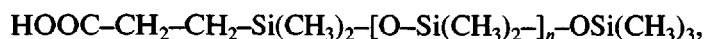
онного компонента не более 10–15% от общей массы эмульгаторов. При этом наблюдается увеличение скорости полимеризации, уменьшение диаметра полимерно-мономерных частиц и повышение их устойчивости. Наблюдаемые эффекты объясняли действием двух факторов: увеличением степени диспергирования мономера за счет совместного действия двух ПАВ и квазиспонтанным микроэмульгированием мономера вследствие массопереноса неионного ПАВ, растворимого в обеих фазах эмульсии, согласно коэффициенту распределения. Роль ионогенного ПАВ состояла в стабилизации ПМЧ за счет электростатических сил. Взаимное влияние ПАВ было обнаружено и при проведении полимеризации стирола в присутствии алкилсульфоната натрия Е-30 и  $\alpha$ -(карбоксиэтил)- $\omega$ -(триметилсилокси)полидиметилсилоксана (ПДС).

В модельных условиях на границе раздела вода–воздух изучено взаимное влияние этих ПАВ на их ориентацию на границе раздела фаз в присутствии мономера и полимера при формировании адсорбционных слоев методом Ленгмюра [9, 10]. Исследованы смешанные монослои, состоящие

E-mail: svmarch@mail.ibch.ru (Марченко Светлана Борисовна).

из ПДС, стирола, ПС, алкилсульфоната натрия Е-30 в различных комбинациях. Установлено, что изменение состава монослоев сопровождается увеличением и уменьшением площадей, приходящихся на молекулу ПДС, причем плато перехода между жидкорастянутым и жидкоконденсированным состояниями монослоя отсутствует. Полученные результаты позволили объяснить наблюдаемую экстремальную зависимость скорости полимеризации от массового соотношения ПАВ и показать, что только при их определенном соотношении устойчивость межфазного адсорбционного слоя ПМЧ обеспечивается за счет сочетания электро-статического, обусловленного алкилсульфонатом натрия и структурно-механического, связанного с ПДС, факторов стабилизации.

Цель данной работы – изучение взаимного влияния неионных эмульгаторов – блок-сополимера этилен- и пропиленоксида (проксанол F-168) и  $\alpha$ -(карбоксиил)- $\omega$ -(триметилсилокси)полидиметилсилоксана на их ориентацию в межфазном слое.



где  $n = 8$ , синтезирован в ИНЭОС РАН [11], имеет  $n_D^{20} = 1.1405$  и вязкость  $\eta_D^{25} = 35$  сП.

Блок-сополимер этилен- и пропиленоксида (проксанол F-168)  $M = 8.0 \times 10^3$ , импортный продукт фирмы "Daw", общей формулы



дополнительной очистке не подвергали.

Исследование монослоев проводили на пленочных весах фирмы NFT-NIMA (ФРГ-Англия), оборудованных устройством для измерения поверхностного давления  $\pi$ , столом для гашения вибрации, регулятором уровня воды.

Условия формирования смешанных монослоев во всех случаях были одинаковые. Растворы наносили на максимально возможную для использованной установки площадь поверхности субфазы при нулевом начальном давлении. Температуру и рН субфазы также не меняли. Для обнаружения влияния различных компонентов на поведение молекулы ПДС на границе раздела фаз вода-воздух, шкалу площади задавали для всех смесей как для молекулы чистого ПДС. В качестве рабочей подложки использовали дистил-

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол – технический продукт, очищали от стабилизатора 5%-ным водным раствором едкого натра, промывали водой до нейтральной реакции, сушили прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме. Использовали фракцию, кипящую при  $41^\circ\text{C}$  (1.33 кПа),  $d_4^{20} = 0.906$  г/см<sup>3</sup>.

Полистирол получали двумя способами.

1. Безэмульгаторной полимеризацией стирола при объемном соотношении мономер:вода = 1 : 9, температуре  $80^\circ\text{C}$  и концентрации инициатора (персульфат калия)  $3.36 \times 10^{-2}$  моль/л (1 мас. % в расчете на стирол).

2. Полимеризацией стирола в присутствии эмульгаторов  $80 \pm 0.5^\circ\text{C}$ , объемном соотношении мономер : вода = 1 : 2 и концентрации инициатора (персульфат калия) 1 мас. % в расчете на стирол. В качестве эмульгатора использовали смесь ПДС и проксанола F-168 в различных массовых соотношениях от 1 : 0.05 до 1 : 8, при этом суммарная концентрация смеси ПАВ составляла 1% в расчете на стирол.

ПДС общей формулы

лированную воду. При измерении кинетики деформации пленок скорость сжатия барьера была постоянна и равна 70 см/мин. До начала измерения поверхность с монослоем выдерживали в течение 15 мин для испарения растворителя.

Монослои формировали тремя способами.

1. Нанесением на водную поверхность необходимого количества раствора ПДС в хлороформе.

2. Нанесением на водную поверхность раствора проксанола F-168 в этаноле. Количество проксанола соответствовало концентрациям от 0.05 до 8 мас. % в расчете на ПДС.

3. Нанесением на водную поверхность смешанного раствора ПДС и проксанола F-168. 1 мл раствора ПДС в хлороформе соединяли с 1 мл раствора проксанола в этаноле, концентрацию которого изменяли от 0.05 до 8 мас. % в расчете на ПДС.

Во всех случаях раствор ПАВ наносили на поверхность воды при помощи микрошприцов объемом 10, 50 или 100 мкл.

Стабильность монослоев на границе раздела вода-газ измеряли, выдерживая пленки при постоянном поверхностном давлении  $\pi$  в течение

30 мин и наблюдая релаксацию площади в зависимости от времени. Равновесие считается достигнутым, если больше не происходит изменение площади.

Электростатический граничный потенциал определяли по методу вращающегося конденсатора. Одна пластина конденсатора находится в субфазе, другая – вблизи поверхности воды, в воздухе. Благодаря возникновению диполей, между пластинами конденсатора индуцируется напряжение, которое измеряется компенсационным методом. Определение поверхностного потенциала этим способом не дает абсолютного значения. В результаты кроме потенциала границы раздела вода–газ еще включаются потенциалы границ раздела электрод–вода и электрод–газ, которые принимаются как постоянные. Разница потенциалов покрытой монопленкой и свободной поверхностей воды дает поверхностный потенциал монослоя

$$\Delta V = V_m - V_w,$$

где  $V_m$  – потенциал покрытой пленкой воды,  $V_w$  – потенциал свободной поверхности воды.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования были начаты с изучения свойств монослоев индивидуальных компонентов ПДС и проксанола F-168 на поверхности воды. Установлено, что оба используемых стабилизатора способны к образованию полимерных монослоев на границе раздела вода–воздух. Исследуемый диапазон массовых соотношений ПДС: проксанол F-168 составил от 1 : 0.05 до 1 : 8 соответственно.

Обнаружено, что при соотношениях 1 : 0.05 (табл. 1) и 1.0 : 0.1 (рис. 1, кривая 1)  $\pi/A$ -изотермы имеют качественное сходство с изотермой для чистого ПДС (рис. 1, кривая 2). Кривые характеризуются двумя плавными ступенями изменения поверхностного давления, но площадь, приходящаяся на молекулу ПДС в смешанной пленке  $A$ , в жидкорастянутом состоянии имеет меньшую величину, чем для индивидуального кремнийорганического ПАВ, а именно 100 и 115 Å<sup>2</sup> (при  $\pi = 5$  мН/м), по сравнению со 160 Å<sup>2</sup> для ПДС (табл. 1). В области высоких давлений (20 мН/м)  $\pi/A$ -изотермы для обеих смесей и индивидуального ПДС идентичны. Существенно, что при переходе от ПДС к смесям давление увеличивается на ~10 мН/м, от 25 до 34 мН/м. Это означает, что образуется более стабильный монослой.

При избытке в смеси проксанола F-168, когда массовые соотношения ПДС : проксанол F-168 составляют 1 : 2 (рис. 2, кривая 2), 1 : 6 и 1 : 8 (табл. 1),

Таблица 1. Количественные характеристики  $\pi/A$ -изотерм для исследованных систем

Система	Массовое соотношение компонентов	$\pi$ , мН/м	$A$ , Å <sup>2</sup>
ПДС	–	5	160
		20	55
ПДС–проксанол F-168	1 : 0.05	5	115
		20	45
	1 : 0.1	5	100
		20	40
	1 : 0.2	5	110
		20	60
	1 : 0.4	5	110
		20	60
	1 : 0.6	5	110
		20	60
1 : 2	5	2900	
	20	1600	
1 : 6	5	3700	
	20	1900	
1 : 8	5	3900	
	11	1900	
Проксанол F-168	–	5	4200
		11	2000

$\pi/A$ -изотермы качественно подобны таковым для индивидуального проксанола F-168 (рис. 2, кривая 1). Что касается значений площади, приходящейся на молекулу, то при массовом соотношении ПДС: проксанол F-168 = 1 : 2 они несколько меньше, чем для чистого проксанола, и составляет 2900 Å<sup>2</sup> при 5 мН/м по сравнению с 4100 Å<sup>2</sup>, а при соотношениях 1 : 6 и 1 : 8 они практически совпадают (табл. 1).

В области соотношений ПАВ от 1 : 0.2 до 1 : 0.6 все кривые сжатия пленки имеют однотипный характер (рис. 1, кривая 3). Отсутствуют фазовые переходы, совпадают площади, приходящиеся на молекулу, они составляют 110 Å<sup>2</sup> при 5 мН/м

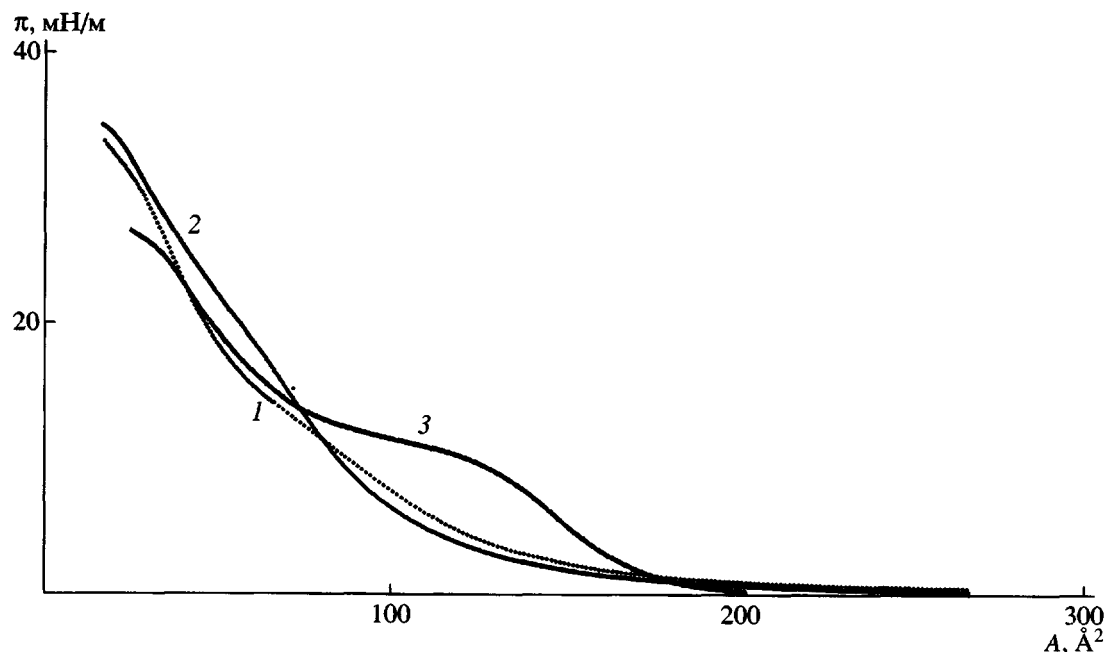


Рис. 1. Изотермы сжатия для монослоев ПДС – проксанол F-168 при массовом соотношении компонентов 1.0 : 0.1 (1), 1.0 : 0.6 (2) и индивидуального ПДС (3).

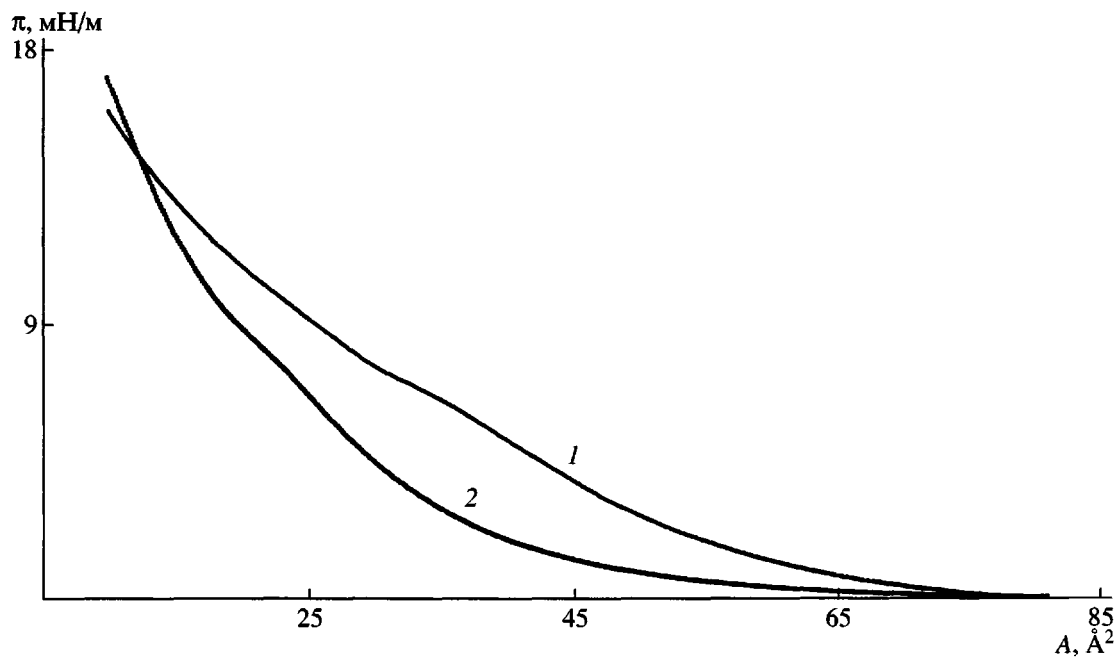


Рис. 2. Изотермы сжатия для монослоев проксанола F-168 (1) и смеси ПДС–проксанол F-168 при массовом соотношении компонентов 1 : 2 (2).

(табл. 1), давления коллапса также одинаковые – 34 мН/м. По-видимому, отсутствие ярко выраженных поверхностно-активных свойств, характерных отдельно для ПДС и проксанола, объясняется тем, что в данном интервале составов смеси каждый из ПАВ вносит свой вклад в структуру

монослоя, не подавляя другой, как это было в случаях с избытком одного из компонентов.

На рис. 3 приведены зависимости поверхностного потенциала от площади, приходящейся на молекулу ПДС в монослое, для индивидуального ПДС (кривая 2) и его смесей с проксанолом при

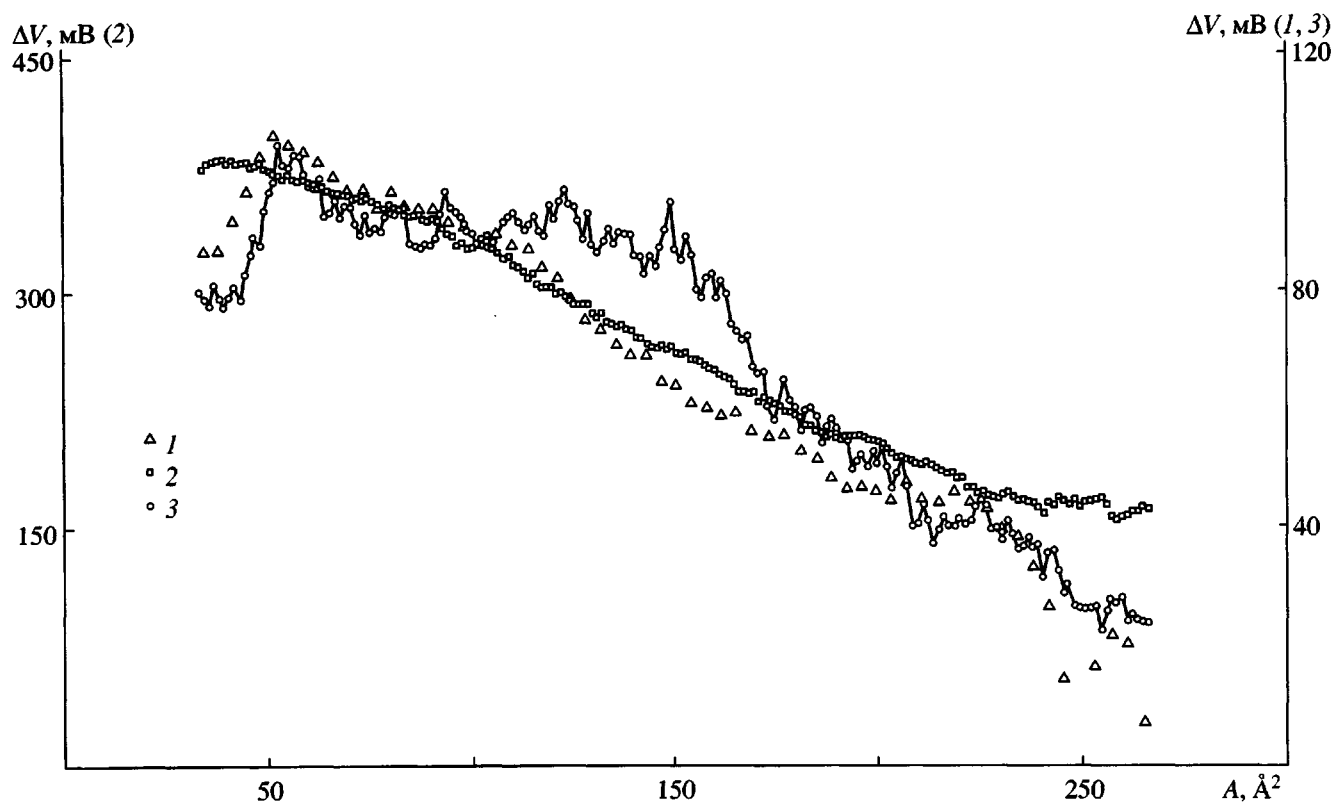


Рис. 3. Зависимости поверхностного потенциала от площади, приходящейся на молекулу ПДС в монослое для системы ПДС–проксанол F-168 при массовом соотношении компонентов 1.0 : 0.1 (1), 1.0 : 0.6 (2) и индивидуального ПДС (3).

массовых соотношениях ПДС: проксанол = 1.0 : 0.1 (кривая 1) и 1.0 : 0.6 (кривая 3). При сравнении зависимостей поверхностного давления и поверхностного потенциала от площади, приходящейся на молекулу ПДС, можно заметить, что поверхностный потенциал характеризуется “скачком” при сжатии пленки в области площадей от 250 до 150 Å<sup>2</sup>, величина которого составляет 55 мВ. При этом рост потенциала сопровождается одновременным увеличением поверхностного давления до плато перехода на  $\pi/A$ -изотерме. В районе плато и далее, в области второй ступени на  $\pi/A$ -изотерме, потенциал не изменяется, сохраняя постоянное значение 85 мВ вплоть до коллапса монослоя. По-видимому, это связано с переориентацией метильных групп гидрофобной цепи кремнийорганического олигомера относительно плоскости воды; такая переориентация описана для ПДМС [6].

Изотерма для смешанного монослоя состава 1.0 : 0.1 (рис. 3, кривая 1) аналогична изотерме для индивидуального ПДС. Наблюдается постоянный рост потенциала одновременно с уменьшением площади вплоть до коллапса монослоя. Величина скачка составляет 80 мВ. Эти данные под-

тверждают описанное ранее сходство в структуре смешанных монослоев и индивидуального ПДС. А именно, массовые соотношения ПДС: проксанол = 1.0 : 0.05, 1.0 : 0.10 не являются оптимальными для реализации поверхностно-активных свойств каждого компонента. Изменение поверхностного потенциала при сжатии смешанного монослоя с соотношением компонентов 1.0 : 0.6 происходит таким же образом, как и для других смесей (рис. 3). При увеличении поверхностного давления значения  $\Delta V$  линейно возрастают. Однако суммарная величина  $\Delta V$  в этих условиях равна 225 мВ, что соизмеримо с соответствующим значением для монослоя индивидуального проксанола F-168.

Величина разности поверхностного потенциала для монослоя F-168 при сжатии составляет 200 мВ. Рост потенциала также происходит параллельно увеличению поверхностного давления и замедляется при достижении давления коллапса.

Добавление ПС (полученного безэмульгаторной полимеризацией) к уже изученным смесям не привело к каким-либо изменениям в характеристиках монослоев. Это позволяет предположить,

**Таблица 2.** Устойчивость ПС-частиц в зависимости от концентрации проксанола F-168 при концентрации ПДС\* 1 мас. %

Концентрация проксанола*, мас. %	Конверсия мономера, %	Наличие коагулюма**, %
0.05	50	+
0.1	50	+
0.3	50	+
0.4	98	-
0.5	93	-
0.6	95	-
2	60	+

\* В расчете на стирол.

\*\* Плюс – много коагулюма, минус – следы коагулюма.

что ПС не совместим ни с одним из компонентов смеси.

Наблюдение за изменением площади во времени при поддержании постоянного давления во времени показало, что монослои индивидуальных ПАВ способны выдерживать давление 6 мН/м в течение 30 мин без релаксации значения площади.

Проведенные исследования монослоев позволяют перейти к обсуждению процессов, происходящих в объеме ПМЧ и на их поверхности в ходе полимеризации.

Было установлено, что при проведении гетерофазной полимеризации стирола в присутствии проксанола F-168 и ПДС устойчивость реакционной смеси существенно зависит от соотношения ПАВ. Когда массовое соотношение ПДС: проксанол находилось в интервале 1 : 2–1 : 8, полученные ПС-суспензии имели невысокую устойчивость и бимодальное распределение по размерам. Из результатов исследований монослоев смесей ПДС и проксанола F-168 видно, что при этих же соотношениях компонентов поведение монослоев определяется в основном одним проксанолом. Иначе говоря, действие второго компонента смеси ПАВ практически подавлено.

Предполагалось увеличить устойчивость полимерных частиц путем проведения полимеризации при низком содержании проксанола: при соотношениях ПАВ, равных 1 : 0.05 и 1 : 0.10. Однако при этих условиях ПС-суспензии были неустойчивыми, и в системе присутствовало большое количество коагулюма.

Исследования монослоев показали, что в диапазоне массовых соотношений ПДС и проксанола, от 1.0 : 0.2 до 1.0 : 0.6 проявляется вклад каждого компонента смеси, и в этом же диапазоне удалось синтезировать устойчивые ПС-суспензии. Скорость полимеризации практически не зависела от выбранного соотношения ПДС и проксанола. Характеристики полученных ПС-суспензий представлены в табл. 2.

Таким образом, смеси ПДС и проксанола F-168 образуют устойчивые пленки на поверхности воды. Однако строение смешанных монослоев существенно зависит от массового соотношения компонентов в смеси. На основе полученных данных о свойствах смешанных монослоев определено массовое соотношение ПАВ, при котором каждое из них вносит вклад в обеспечение устойчивости межфазного адсорбционного слоя полимерно-мономерных частиц. Это оптимальное массовое соотношение ПДС: проксанол F-168 находится в диапазоне 1.0 : 0.2–1.0 : 0.6.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yih-Her Chang, Yu-Der Lee // *Polymer*. 1999. V. 40. P. 5929.
2. Guyot A., Chudej J. // *Polymer*. 1999. V. 40. P. 5233.
3. Xu X., Zhang Z., Wu H., Ge X., Zhang M. // *Polymer*. 1998. V. 39. № 21. P. 5245.
4. Chern C.-S., Lin S.-Y., Chen L.-J., Wu S.-C. // *Polymer*. 1997. V. 38. № 8. P. 1977.
5. Chern C.-S., Lin S.-Y., Chang L.-J., Lin J.-Y., Lin Y.-F. // *Polymer*. 1998. V. 39. № 11. P. 2281.
6. Chern C.-S., Lin C.-H. // *Polymer*. 2000. V. 41. P. 4473.
7. Зуйков А.В., Соловьева Т.С., Панич Р.М., Грицкова И.А., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. № 10. С. 1371.
8. Грицкова И.А., Каминский В.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1516.
9. Marchenko S.B., Gritskova I.A., Zaitsev S.Yu. // *Macromol. Symp.* 1999. V. 146. P. 179.
10. Марченко С.Б., Жданов А.А., Грицкова И.А., Зайцев С.Ю. // *Высокомолек. соед. А*. 2001. Т. 43. № 3. С. 452.
11. Грицкова И.А., Жданов А.А., Чирикова О.В., Щеголихина О.И. // Докл. РАН СССР. 1994. Т. 334. № 1. С. 57.

**Mixed Polymer Monolayers Based on Nonionogenic Surfactants****S. B. Marchenko\*, E. V. Rogova\*, I. A. Gritskova\*, and S. Yu. Zaitsev\*\***

*\*Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,  
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia*

*\*\*Shemyakin and Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
ul. Miklukho-Maklaya 16/10, Moscow, 117997 Russia*

**Abstract**—Mixed monolayers of nonionogenic surfactants  $\alpha$ -(carboxyethyl)- $\omega$ -(trimethylsiloxy)poly(dimethylsiloxane) and a propanol were studied. Both individual components and their mixtures with various compositions form stable films at the water–air interface. The principal distinctive feature of mixed monolayers is that the collapse pressure is 36% higher than that for the monolayer derived from the individual  $\alpha$ -(carboxyethyl)- $\omega$ -(trimethylsiloxy)poly(dimethylsiloxane). It was shown that there is an optimal interval of  $\alpha$ -(carboxyethyl)- $\omega$ -(trimethylsiloxy)poly(dimethylsiloxane) : propanol weight ratios (1.0 : 0.2–1.0 : 0.6) within which the contribution of each component to the formation of a stable film at the water–air interface makes itself evident. It was demonstrated that the polymerization of styrene in the presence of mixtures of these surfactants with the tested compositions yields polymer suspensions stable in the course of synthesis.