

О РОЛИ СУБСТРАТНОЙ СПЕЦИФИЧНОСТИ МИЦЕЛЛ
В ПРОЦЕССЕ МИЦЕЛЛЯРНО-ЭМУЛЬСИОННОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. А. ШАГИНЯН, О. М. АЙВАЗЯН, О. А. ДЖАНИКЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Институт экспериментальной биологии АН Армянской ССР, Ереван
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 8 I 1975

Показано, что в процессе сосолюбилизации молекулы сомономеров распределяются по гидрофильной и гидрофобной зонам мицеллы. Совпадение кривых субстратного состава гидрофобной зоны мицелл с составом сополимера дает основание полагать следующее: а) формирование макромолекул сополимера происходит в гидрофобной зоне мицеллы; б) либо сосолюбилизация мономеров в гидрофобную зону мицелл лимитирует весь процесс, либо образование макромолекул происходит групповым актом присоединения молекул мономеров, ориентированных в матрицах гидрофобной зоны мицелл.

Рис. 5, библиографические ссылки 7.

Общезвестно огромное влияние мицелл на механизмы многих органических реакций, в том числе полимеризации.

Взаимодействие субстрата с гидрофильной и гидрофобной частями ориентированных в мицеллах молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ), вероятно, является одной из главных причин ускорения или ингибирования химических реакций. Наблюдаемая в мицеллах субстратная специфичность проявляется также и в том, что при сосолюбилизации место локализации субстрата определяется соотношением гидрофильных и гидрофобных свойств в молекуле.

Имеющиеся литературные данные дают основание полагать существование двух зон локализации в мицеллах: а) внутренней, представляющей собой гидрофобный участок между углеводородными цепочками молекул ПАВ, где локализуются в основном неполярные и частично малополярные вещества [1], б) внешний, представляющий собой гидрофильно-гидратированный участок мицелл, где локализуются полярные компоненты системы [2]. Молекулы субстрата будут распределяться по обеим зонам локализации в зависимости от гидрофильно-гидрофобных и стерических свойств [3], при этом в мицеллах может иметь место ориентация молекул субстрата [4].

В настоящей работе исследована роль субстратной специфичности мицелл в формировании молекул сополимера. В качестве мономеров были использованы двойной ректификации метилметакрилат (ММАК), стирол (СТ) марки «ч.д.а.» и диаллилцианамид (ДАЦ), полученный по [5]. Исследование совместной сосолюбилизации и сополимеризации пар ММАК+ДАЦ и СТ+ДАЦ проводили в 3% растворе алкилсульфоната натрия ($C_{16}H_{31}SO_3Na$) в атмосфере азота. В качестве инициатора полимеризации был использован персульфат калия. Состав мицелл по субстрату был определен рефрактометрически, а кинетические кривые со-

солюбилизации получены по методу регистрации расхода органической фазы [6]. Состав сополимеров, выделенных при конверсиях $\sim 10\%$, был определен элементным анализом на азот. Опыты проводились при наличии избыточного количества компонентов в органической фазе при 40° , рН 9 и постоянной скорости перемешивания.

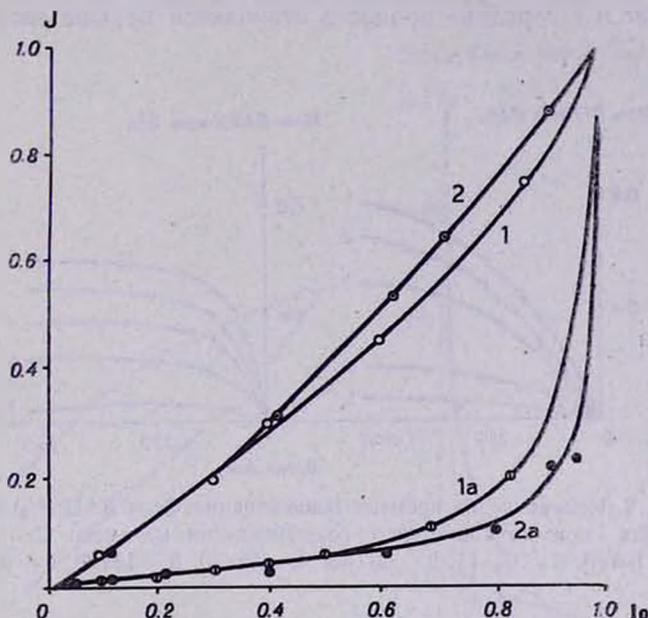


Рис. 1. Изменение субстратного состава по ДАЦ:мицелл (\bullet , 1 и \circ , 2, 2 — экспериментальные точки и расчетные кривые соответственно для ДАЦ-ММАК и ДАЦ-Ст), гидрофобной зоны мицелл (1a и 2a — расчетные кривые для ДАЦ-ММАК и ДАЦ-Ст), сополимеров (\ominus — для ДАЦ-ММАК и \bullet — ДАЦ-Ст), J — доля ДАЦ в сополимере и мицеллах, j_0 — в исходной смеси мономеров.

Зависимость содержания мицелл по субстрату от начального состава органической фазы ММАК:ДАЦ и СТ:ДАЦ с учетом их совместной растворимости в воде приведена на рис. 1. Как видно из кривых, при накоплении в мицеллах происходит конкуренция сомономеров, что указывает на существование общих зон солюбилизации. В противном случае, как показано в [7] на примере сосолюбилизации диметилазонизобензола и оранж-ОТ в водных растворах бромистого алкилпиридиния, субстратный состав мицеллы не зависит от состава исходной смеси.

О конкуренции говорят также кинетические закономерности накопления компонентов в мицеллах (рис. 2 и 3) и полученные на их основании кривые изменения доли начальной скорости солюбилизации ДАЦ (V_{0j}) в общей скорости от начального состава исходной смеси (рис. 4).

О существовании разных для компонентов зон преимущественной локализации говорят кривые изменения во времени удельных скоростей

накопления молекул ММАК, ДАЦ и СТ в мицеллах из их смеси (ММАК : ДАЦ : СТ = 30 : 30 : 40%, рис. 5). Как видим, в начале, процесса молекулы более полярного субстрата (ММАК, ДАЦ) сольбилизируются значительно быстрее молекул менее полярного субстрата (СТ). Однако по ходу процесса, несмотря на наличие в органической фазе избыточного количества всех компонентов, скорость сольбилизации ММАК и ДАЦ резко падает и в середине процесса становится меньше скорости сольбилизации СТ.

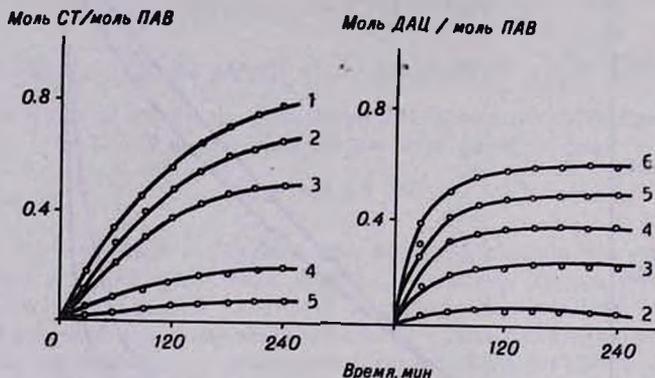


Рис. 2. Изменение во времени концентрации Ст и ДАЦ (%) в мицеллах при их совместной сольбилизации из смеси Ст—ДАЦ: 1—100:0, 2—89:11, 3—60:40, 4—30:70, 5—10:90, 6—0:100.

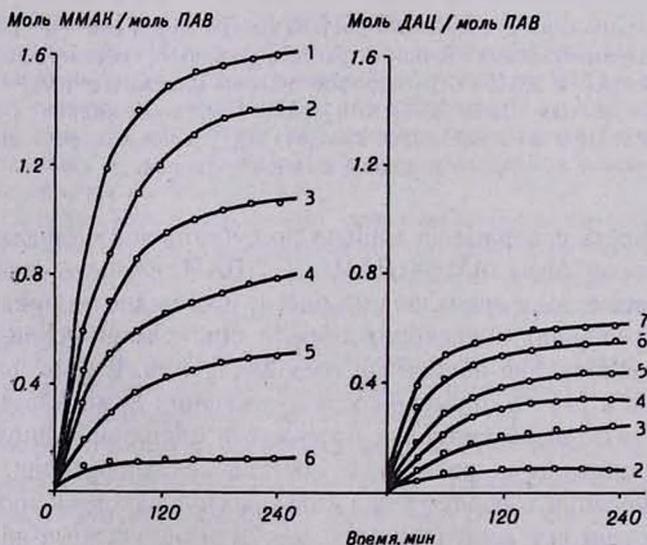


Рис. 3. Изменение во времени концентрации ММАК и ДАЦ (%) в мицеллах при их совместной сольбилизации из смеси ММАК—ДАЦ: 1—100:0, 2—90:10, 3—70:30, 4—55:45, 5—40:60, 6—13:87, 7—0:100.

Для выяснения роли субстратной специфичности мицелл в формировании молекул сополимера, несомненно, важно нахождение корреляции между субстратным составом отдельных зон локализации в мицеллах и составом сополимера, полученного мицеллярно-эмульсионным методом. Для определения субстратного состава гидрофобной зоны мицелл обозначим через α_{11} и α_{12} , α_{21} и α_{22} вероятности локализации молекул

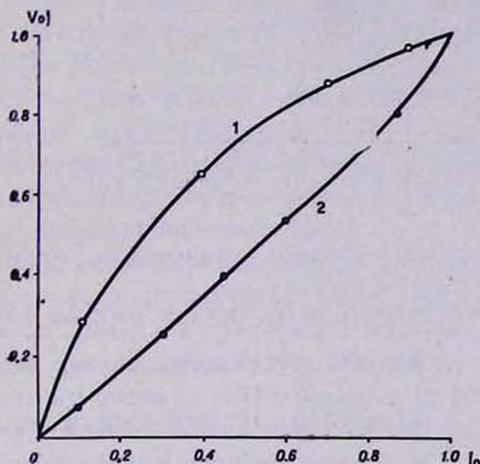


Рис. 4. Изменение доли начальной скорости накопления ДАЦ в мицеллах из смеси Ст-ДАЦ и ММАК-ДАЦ (о, ● соответствующие экспериментальные точки, 1 и 2—расчетные кривые).

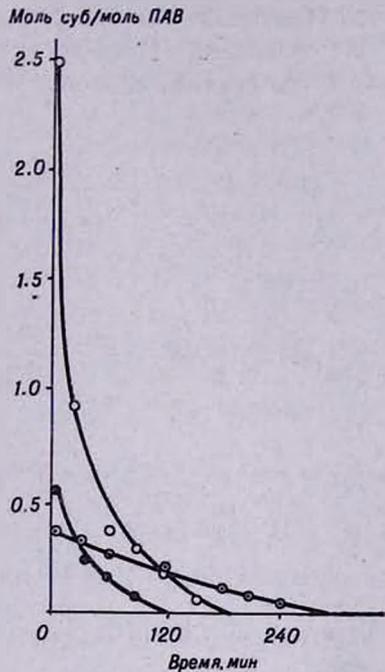


Рис. 5. Изменение во времени скорости накопления Ст (○), ДАЦ (●) и ММАК (○) $\left(\frac{\text{моль} \cdot \text{суб}}{\text{моль ПАВ} \cdot \text{мин}}\right)$ из смеси с исходным составом (%): ММАК : ДАЦ : Ст = 30 : 30 : 40.

субстрата первого и второго типа в первой (гидрофильной) и второй (гидрофобной) зонах мицелл. Если максимальное число мест локализации молекул субстрата первого и второго типа соответственно в двух зонах обозначить через j_1 , j_2 и i_1 , i_2 , а долю их в исходной смеси— j_0 и i_0 , то для среднего количества (j , i) и средней начальной скорости (V_{0j} , V_{i0}) проникновения молекул первого и второго типа соответственно в первую и вторую зону получим:

$$j = N \frac{\alpha_{11} j_0}{\alpha_{11} j_0 + \alpha_{12} i_0} i_1 + N \frac{\alpha_{21} j_0}{\alpha_{21} j_0 + \alpha_{22} i_0} j_2 \tag{1}$$

$$i = N \frac{\alpha_{12} i_0}{\alpha_{11} j_0 + \alpha_{12} i_0} i_1 + N \frac{\alpha_{22} i_0}{\alpha_{21} j_0 + \alpha_{22} i_0} i_2$$

$$V_{0j} = N\alpha_{11} \frac{j_0}{j_0 + i_0} j_1 + N\alpha_{21} \frac{j_0}{j_0 + i_0} j_2$$

$$V_{0i} = N\alpha_{12} \frac{i_0}{j_0 + i_0} i_1 + N\alpha_{22} \frac{i_0}{j_0 + i_0} i_2$$

где N — концентрация мицелл в системе $\alpha_{11}j_0/(a_{11}j_0 + a_{12}i_0)$, $\alpha_{21}j_0/(a_{21}j_0 + a_{22}i_0)$ и $\alpha_{12}i_0/(a_{11}j_0 + a_{12}i_0)$, $\alpha_{22}i_0/(a_{21}j_0 + a_{22}i_0)$ — доля мест в первой и второй зонах, занятых молекулами первого и второго типа.

Из уравнения (1) для средней доли компонента первого типа в мицелле и его средней скорости проникновения в мицеллы получим:

$$j = \frac{j}{j+i} = \frac{1 + \frac{j_1}{j_2} \frac{1 + k_{22} i_0/j_0}{1 + k_{11} i_0/j_0}}{1 + \frac{i_2}{j_2} \frac{i_0}{j_0} k_{22} + \frac{1 + k_{22} i_0/j_0}{1 + k_{11} i_0/j_0} \left(\frac{j_1}{j_2} + \frac{i_1}{j_2} \frac{i_0}{j_0} \right)}$$

$$v_{0j} = \frac{V_{0j}}{V_{0j} + V_{0i}} = \frac{1 + k_{21} \frac{j_2}{j_1}}{1 + k_{31} \frac{j_2}{j_1} + k_{11} \frac{i_0}{j_0} \left(\frac{i_1}{j_1} + k_{22} k_{21} \frac{i_2}{j_1} \right)} \quad (2)$$

где $k_{11} \equiv \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}}$, $k_{22} \equiv \frac{\alpha_{22}}{\alpha_{21}}$ — относительная степень связывания молекул второго и первого типа соответственно по первым и вторым зонам локализации, $k_{31} \equiv \frac{\alpha_{21}}{\alpha_{22}}$ — относительная степень связывания молекул второго типа по отношению к молекулам первого типа в первой зоне.

Из уравнения (1) для средней доли компонента первого типа в гидрофобной зоне мицелл получим:

$$J = \left(1 + \frac{i_2}{j_2} k_{22} \frac{i_0}{j_0} \right)^{-1} \quad (3)$$

На основании уравнений (2) и данных по изменению субстратного состава мицеллы (рис. 1) для пар субстрата ДАЦ—ММАК, ДАЦ—СТ получим следующие величины констант сосолюбилизации:

$$\text{ДАЦ—ММАК} \quad k_{11} = 0,500, \quad k_{22} = 1,250, \quad k_{31} = 0,502, \quad j_1/j_2 = 14,75,$$

$$i_1/j_1 = 11,551, \quad i_1/j_2 = 22,878, \quad i_2/j_2 = 17,75.$$

$$\text{ДАЦ—СТ} \quad k_{11} = 1,081, \quad k_{22} = 2,000, \quad k_{31} = 0,448, \quad i_1/j_1 = 0,344,$$

$$i_1/j_2 = 5,008, \quad i_2/j_2 = 18,17$$

где j_1 и j_2 — максимальное число мест локализации ДАЦ в гидрофильной и гидрофобной зонах мицеллы, i_1 и i_2 — максимальное число мест локализации второго компонента (соответственно ММАК и СТ) в гидрофильной и гидрофобной зонах локализации.

Кривые субстратного состава мицелл, полученные на основании уравнения (2) и соответствующих констант, приведены на рис. 1.

Данные по изменению доли скорости проникновения молекул ДАЦ (V_{0j}) из смеси в мицеллу с изменением состава исходной органической фазы хорошо согласуются с расчетными кривыми, полученными на основании уравнения (2) и соответствующих констант.

Из величин констант сосолюбилизации видно, что молекулы ДАЦ локализируются главным образом в гидрофильной зоне мицеллы (~в 15 раз больше, чем в гидрофобной зоне). В гидрофобной зоне может локализоваться в 3 раза больше молекул стирола по сравнению с гидрофильной. Как в гидрофобной, так и в гидрофильной зонах может локализоваться одинаковое количество ММАК, почти равное количеству стирола в гидрофобной зоне мицеллы. В гидрофобной зоне, по сравнению со СТ и ММАК, может локализоваться почти в 20 раз меньше молекул ДАЦ.

На основании уравнения (3) и констант сосолюбилизации для пар ДАЦ+ММАК и ДАЦ+СТ получены расчетные кривые субстратного состава гидрофобной зоны мицеллы (кр. 1а и 2а рис. 1). На том же рисунке представлены данные по мольному содержанию ДАЦ в сополимерах ДАЦ+ММАК и ДАЦ+СТ. Как видно из кривых, наблюдается совпадение данных по составу сополимеров с субстратным составом гидрофобной зоны мицелл.

На основании полученных результатов можно полагать, что: а) процесс мицеллярно-эмульсионной сополимеризации изученных пар мономеров протекает преимущественно в гидрофобной зоне мицелл и сложна ПАВ, расположенной в пространстве, занимаемом углеводородными цепочками молекул ПАВ; б) либо сосолюбилизация является лимитирующей стадией в общем процессе сосолюбилизация+сополимеризация, либо образование макромолекул сополимера происходит не статистическим процессом присоединения молекул компонентов к активному центру, а групповым актом присоединения молекул мономеров, ориентированных в матрицах гидрофобной зоны мицелл.

ՄԻՑԵԼԻ ՍՈՒԲՏՐԱՏԻ ԿՎԱՏՄԱՄԲ ՈՒՆԵՑԱՑ ՍՊԵՑԻՖԻԿՈՒԹՅԱՆ ԴԵՐԸ ՄԻՑԵԼՅԱՐ-ԷՄՈՒԼՍԻՍԻՈՆ ԷԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

Ա. Ա. ՇԱՀԻՅԱՆ, Է. Մ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Է. Ա. ԶԱՆԿՅԱՆ և Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Ջրում, նատրիումի ալկիլսուլֆոնատի միցելներում՝ մեթիլմետակրիլատ-դիալիցիանամիդ, ստիրոլ-դիալիցիանամիդ մոնոմերային զույգերի համատեղ սոլուբիլման, ինչպես նաև միցելյար-էմուլսիոն եղանակով սինթեզված համապոլիմերների ուսումնասիրության արդյունքներից եզրակացվել է՝

ա) որ համապոլիմերի մակրոմոլեկուլի կազմավորումը զխավորապես տեղի է ունենում միցելի հիդրոֆոր մասում.

բ) մոնոմերների միջելի հիդրոֆոր մասում համատեղ սուլուբիլումը ողջ պրոցեսի ամենադանդաղ ստադիան է, կամ մակրոմոլեկուլները գոյանում են միջելի հիդրոֆոր մասի մատրիցաներում դասավորված մոնոմերային մոլեկուլների խմբային միացմամբ:

THE ROLE OF SUBSTRATE SPECIFICITY OF MICELLS IN THE PROCESS OF MICELLUR-EMULSION COPOLYMERIZATION

A. A. SHAHINIAN, H. M. AYVAZIAN, H. A. JANIKIAN and L. G. MELKONIAN

Cosolubilisation of monomer couples: methylmetakrilate + diallilcyanamid, styren + diallilcyanamid in the micells of $C_{15}H_{31}SO_3Na$ in water and their copolymers have been studied. It has been shown that:

a) the formation of macromolecules of the copolymer takes place mainly in the hydrophobe zone of the micells.

b) either the process of cosolubilization of the monomers in the hydrophobe zone in the limiting stage of the whole process, of the formation of macromolecules occurs by the attachment of the monomer molecules, oriented in the matrices of the hydrophobe zone of the micells.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Riegelman, N. A. Allowala, M. K. Hrenoff, L. A. Stratt, J. Colloid. Sci., 13, 208 (1958).
2. J. C. Eriksson, G. Gillberg, Surface Chem., 1965, 148.
3. Д. А. Варданян, А. А. Шагинян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 27, 901 (1974).
4. А. А. Шагинян, Д. А. Варданян, Третья всеюзн. конференция по жидким кристаллам и их практическому использованию (тезисы), Иваново, 1974, стр. 216.
5. А. Г. Саядян, Д. М. Симонян, Арм. хим. ж., 28, 960 (1970).
6. А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 27, 904 (1974).
7. P. T. Jacobs, R. D. Geer, E. W. Anacker, J. Colloid. Sci., 39, 611 (1972).