

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИМЕТИЛ[МЕТАКРИЛОИЛОКСИЭТИЛ]АММОНИЙ МЕТИЛСУЛЬФАТА С ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Д.С. Быков, Ю.В. Шулевич, Е.Г. Духанина, А.В. Навроцкий, И.А. Новаков

Денис Сергеевич Быков (ORCID 0009-0004-6615-3306)*, Юлия Владимировна Шулевич (0000-0003-2944-4361), Екатерина Геннадьевна Духанина (0000-0001-7681-9061), Александр Валентинович Навроцкий (0000-0001-9500-3607), Иван Александрович Новаков (0000-0002-0980-6591)

Волгоградский государственный технический университет, пр. Ленина, 28, Волгоград, Российская Федерация, 400005

E-mail: bikovDenis96@yandex.ru*, shulevich@vstu.ru, dukhanina.ek@yandex.ru, navrotskii@vstu.ru, ianova-kov@vstu.ru

Радикальная матричная полимеризация является перспективным способом синтеза полиэлектролитов, позволяющим контролировать одновременно и молекулярную массу, и полидисперсность полимеров. Использование мицелл поверхностно-активного вещества вместо традиционно используемых макромолекулярных матриц позволяет решить основную проблему матричного синтеза – выделение полученного полимера. В работе изучено влияние катионного мономера – триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата и додецилового спирта, содержащегося в противоположно заряженном поверхностно-активном веществе – додецилсульфате натрия, на его мицеллообразование методами флуоресцентной спектрофотометрии, солюбилизацией маслорастворимого красителя Oil Yellow OB, капиллярной вискозиметрии, кондуктометрии и тензометрии. Определены критические концентрации мицеллообразования, соответствующие образованию мицелл сферической, сфероидальной форм, а также цилиндрических мицелл, формирующих сетку зацеплений. Установлено, что температура, мало влияя на значения первой и второй критической концентрации мицеллообразования, оказывает заметное влияние на значение третьей критической концентрации мицеллообразования. В условиях эквимольного соотношения мономер/додецилсульфат натрия проведена радикальная матричная полимеризация триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата на мицеллах додецилсульфата натрия сфероидальной формы в присутствии инициатора радикальной полимеризации 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорида. Методом капиллярной вискозиметрии определены характеристические вязкости синтезированных полиэлектролитов и константы Хаггинса в растворе нитрата натрия. Полиэлектролиты, синтезированные на мицеллах, характеризуются более высокими значениями характеристической вязкости, чем полиэлектролиты, полученные в водном растворе в отсутствие ПАВ. Различия в значениях характеристической вязкости связано с взаимным влиянием додецилового спирта и триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата на размер и форму мицелл додецилсульфата натрия.

Ключевые слова: додецилсульфат натрия, катионный мономер, полиэлектролит, критическая концентрация мицеллообразования, кондуктометрия, тензометрия, вискозиметрия

Для цитирования:

Быков Д.С., Шулевич Ю.В., Духанина Е.Г., Навроцкий А.В., Новаков И.А. Взаимодействие триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата с додецилсульфатом натрия и свойства полученных полиэлектролитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 7. С. 114–124. DOI: 10.6060/ivkkt.20256807.7198.

For citation:

Bykov D.S., Shulevich Yu.V., Dukhanina E.G., Navrotsky A.V., Novakov I.A. Interaction of trimethyl[methacryloyloxyethyl]ammonium methyl sulfate with sodium dodecyl sulfate and properties of the resulting polyelectrolytes. *ChemChemTech* [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.], 2025. V. 68. N 7. P. 114–124. DOI: 10.6060/ivkkt.20256807.7198.

INTERACTION OF TRIMETHYL[METHACRYLOYLOXYETHYL]AMMONIUM METHYL SULFATE WITH SODIUM DODECYL SULFATE AND PROPERTIES OF THE RESULTING POLYELECTROLYTES

D.S. Bykov, Yu.V. Shulevich, E.G. Dukhanina, A.V. Navrotsky, I.A. Novakov

Denis S. Bykov (ORCID 0009-0004-6615-3306)*, Yulia V. Shulevich (0000-0003-2944-4361), Ekaterina G. Dukhanina (0000-0001-7681-9061), Alexander V. Navrotskii (0000-0001-9500-3607), Ivan A. Novakov (0000-0002-0980-6591)

Volgograd State Technical University, Lenin ave., 28, Volgograd, 400005, Russia

E-mail: bikovDenis96@yandex.ru*, shulevich@vstu.ru, dukhanina.ek@yandex.ru, navrotskii@vstu.ru, ianovakov@vstu.ru

Radical template polymerization is a promising method for synthesizing polyelectrolytes, allowing controlling simultaneously both the molecular weight and polydispersity of polymers. The use of surfactant micelles instead of traditionally used macromolecular templates allows solving the main problem of matrix synthesis – isolation of the obtained polymer. In this work, the influence of the cationic monomer - trimethyl[methacryloyloxyethyl]ammonium methyl sulfate and dodecyl alcohol contained in the oppositely charged surfactant - sodium dodecyl sulfate, on its micelle formation was studied by the methods of fluorescence spectrophotometry, solubilization of the oil-soluble dye Oil Yellow OB, capillary viscometry, conductometry and tensometry. Critical micelle concentrations corresponding to the formation of spherical, spheroidal micelles, as well as cylindrical micelles forming a network of entanglements, have been determined. It has been established that temperature, while having little effect on the values of the first and second critical micelle concentrations, has a noticeable effect on the value of the third critical micelle concentration. Radical matrix polymerization of trimethyl[methacryloyloxyethyl]ammonium methyl sulfate on spheroidal sodium dodecyl sulfate micelles has been carried out under conditions of an equimolar monomer/sodium dodecyl sulfate ratio in the presence of 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride as a radical polymerization initiator. The characteristic viscosities of the synthesized polyelectrolytes and the Huggins constants in a sodium nitrate solution have been determined by capillary viscometry. Polyelectrolytes synthesized on micelles are characterized by higher values of intrinsic viscosity than polyelectrolytes obtained in aqueous solution in the absence of surfactants. The difference in the values of intrinsic viscosity is due to the mutual influence of dodecyl alcohol and trimethyl[methacryloyloxyethyl]ammonium methyl sulfate on the size and shape of sodium dodecyl sulfate micelles.

Keywords: sodium dodecyl sulfate, cationic monomer, polyelectrolyte, critical micelle concentration, conductometry, tensometry, viscometry

ВВЕДЕНИЕ

В современной химии высокомолекулярных соединений *актуальным* направлением является разработка способов контролируемой полимеризации, т.е. способов, позволяющих контролировать молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров [1, 2].

Интерес к разработке новых способов получения полиэлектrolитов связан с их широким

практическим применением, в частности, как флокулянтов для дестабилизации дисперсных систем различной природы [3-5]. Перспективным способом синтеза полиэлектrolитов (ПЭ), позволяющим контролировать *одновременно* и молекулярную массу, и полидисперсность полимеров является матричная полимеризация, поскольку в матричном синтезе молекулярная масса и полидисперсность дочернего полимера определяются характеристиками используемой матрицы [6, 7].

При этом, как было показано в работе [8-13], использование мицелл ПАВ вместо традиционно используемой макромолекулярной матрицы решает задачу выделения дочернего полимера. Полиэлектrolиты, синтезированные в условиях, способствующих полимеризации на мицеллах ПАВ по матричному механизму, имеют достаточно высокую среднемассовую молекулярную массу и характеризуются более низким коэффициентом полидисперсности, по сравнению с полиэлектролитами, получаемыми свободнорадикальной полимеризацией в водных растворах [14].

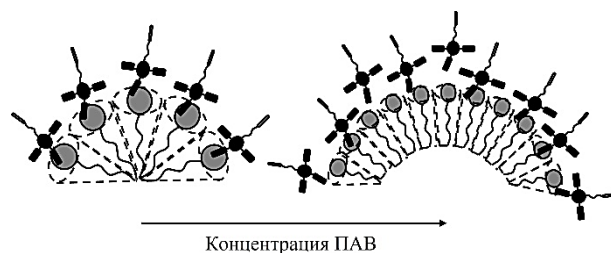
Из литературы [15] известно, что при достижении в растворе некоторой концентрации ПАВ, в растворе формируются мицеллы. Эту концентрацию ПАВ принято называть первой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ_1). Мицеллы, формирующиеся в области ККМ_1 , представляют собой сферы. Далее при увеличении концентрации и/или под действием других сопутствующих факторов (температура, наличие электролитов и др.) мицеллы начинают расти, меняя свою форму из сферической в цилиндрическую. Однако этот переход происходит в достаточно широком интервале концентраций, и форма мицелл меняется постепенно. Вначале мицеллы имеют сферическую форму, после чего они становятся сфероидными (эллипсоидами) и, далее, увеличиваясь в длину, превращаются в цилиндры [16]. Этим переходам соответствуют, так называемые вторая ККМ (ККМ_2) и третья ККМ (ККМ_3), соответственно. Для цилиндрических мицелл характерно формирование сетки зацеплений [17]. Необходимо отметить, что увеличение размеров мицелл приводит к увеличению их полидисперсности, а, как было отмечено выше, полидисперсность матрицы предопределяет полидисперсность получаемого полимера.

Важным фактором, влияющим на форму мицелл, является, так называемый, критический параметр упаковки [15], который для сферических мицелл составляет $1/3$, а для цилиндрических – $1/2$, промежуточные значения которого соответствуют изменению размеров и формы мицелл в интервале концентраций от ККМ_1 до ККМ_3 :

$$\frac{1}{3} \leq v/(l_{\max} \cdot a) \leq \frac{1}{2}$$

где v – объем углеводородной цепи, $l_{\max}$ – длина углеводородной цепи, a – площадь поперечного сечения одной молекулы ПАВ.

Граничные значения критического параметра упаковки легко проиллюстрировать следующей схемой:



Анализируя представленную схему, становится понятным, что критический параметр упаковки $1/3$, соответствующий конусу и формированию сферических мицелл, имеет наибольшую площадь поперечного сечения, приходящуюся на один ион ПАВ. Увеличение критического параметра упаковки до $1/2$ сопровождается уменьшением площади поперечного сечения. Переходя к рассуждению о взаимодействии мономера с мицеллами (адсорбции мономера на мицеллах) логично предположить, что количество адсорбированного мономера может зависеть от формы мицеллы. На сферических мицеллах, когда площадь поперечного сечения максимальна, создаются наиболее благоприятные условия для взаимодействия мономера с мицеллами. Поэтому количество адсорбированного мономера может быть максимальным от теоретически возможного, так как пространственные ограничения отсутствуют. Количество адсорбированного мономера на мицеллах асферической формы может оказаться меньше. Наличие четвертичного атома азота с тремя метильными заместителями и, как следствие, большой объем иона мономера может мешать эффективному взаимодействию мономер-ПАВ из-за стерических ограничений.

Исходя из вышеизложенного, логично предположить, что полимеризация на сферических мицеллах должна приводить к получению полиэлектролитов с наиболее высокой молекулярной массой. Однако, небольшие числа агрегации ионов ПАВ в сферических мицеллах и, как следствие, невысокая концентрация мономера (в условиях эквивалентного соотношения мономер/ПАВ) могут оказаться препятствующими факторами для получения высокомолекулярных полиэлектролитов.

Поэтому представляется перспективным изучить закономерности матричной полимеризации в «разбавленных» растворах додецилсульфата натрия, т.е. в таких растворах, в которых мицеллы ПАВ имеют не сферическую форму, а асферическую форму (эллипсоиды). Под «разбавленными» растворами ПАВ в этой работе мы понимаем растворы ПАВ в концентрации больше ККМ_1 , но меньше ККМ_3 , т.е. в условиях отсутствия цилиндрических

мицелл, которым свойственна наибольшая полидисперсность.

Поэтому целью работы является изучение закономерностей матричной полимеризации триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата в «разбавленных» растворах додецилсульфата натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ПАВ использовали додецилсульфат натрия (ДДСН, $C_{12}H_{25}SO_4Na$) производства фирмы «Вектон», РФ. Для определения ККМ ДДСН использовали как без дополнительной очистки, так и после очистки. Очистку ДДСН от додецилового спирта (ДДС) проводили экстракцией в диэтиловом эфире в аппарате Сокслета в течение 7 сут. После экстракции ПАВ сушили в эксикаторе над P_2O_5 . Для последующей полимеризации ДДСН использовали без дополнительной очистки.

Катионный мономер триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфат (М) получали алкилированием диметиламиноэтилметакрилата («Aldrich», Германия) диметилсульфатом («Aldrich», Германия) в ацетоне. Синтезированный мономер перекристаллизовывали из ацетона и высушивали под вакуумом 1,5–2,0 мм. рт. ст. и температуре $20 \pm 0,5$ °С до постоянной массы. Чистоту мономера, структурная формула которого приведена ниже, подтверждали элементным анализом: С 41,30, Н 6,20, N 5,20, S 11,92 мас. %, что полностью соответствует теории (С 40,29, Н 6,75, N 5,22, S 11,94 мас. %).

Полимеризацию в воде в отсутствие ПАВ проводили, при температуре $60 \pm 0,5$ °С ампульным методом в атмосфере аргона. В качестве инициатора использовали водный раствор 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорида (V-50). Для синтеза полиэлектролитов использовали концентрацию инициатора $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для выделения полиэлектролитов небольшое количество продукта полимеризации растворяли в дистиллированной воде, диализовали и лиофильно сушили.

Полимеризацию на мицеллах ДДСН проводили по аналогичной схеме, но в качестве растворителя использовали раствор ПАВ заданной концентрации. В синтезе фиксировали эквимольное соотношение мономера и ПАВ ($[M]/[ДДСН]$). Концентрация ПАВ была выше первой критической концентрации мицеллообразования (ККМ₁) и варьировалась от 0,015 моль/л до 0,07 моль/л. Непосредственным продуктом полимеризации являлись комплексы полиэлектролит – ПАВ, нерастворимые

в воде. Возможность выделения индивидуального полимера из комплекса основана на подавлении электростатических взаимодействий в комплексе полиэлектролит – ПАВ при увеличении ионной силы раствора. Для выделения полиэлектролита из нерастворимого продукта полимеризации, небольшое количество сухого осадка растворяли в 3,5 моль/л растворе NaCl. Под действием высокой ионной силы комплекс переходит в растворенное состояние, при этом раствор представляет собой смесь взвешенного мелкодисперсного ДДСН, стабилизированного раствором полимера. Для полного выделения ДДСН в раствор добавляли $BaCl_2$, который связывает ДДСН в нерастворимую соль – додецилсульфат бария. Выделившийся (высалившийся) ДДСН отфильтровывали, а раствор полиэлектролита в NaCl диализовали для удаления соли. Очищенный полиэлектролит лиофильно сушили. Высушенные полимеры хранили в эксикаторе над P_2O_5 . Отсутствие ПАВ в выделенных образцах контролировали элементным анализом, который проводили на приборе «Карло Эрба 1106» (Италия) в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. Ошибка определения содержания азота и серы (в масс. %) не превышает 0,1% от измеряемой величины. По данным элементного анализа выделенные полиэлектролиты не содержали серы, что подтверждает полное удаление ПАВ из образцов в процессе их выделения и очистки.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения мицеллообразования ДДСН в воде и в присутствии мономера использовали комплекс физико-химических методов анализа. Для всех исследований готовили растворы ДДСН в широком диапазоне концентраций, как ниже ККМ₁, так и много выше ККМ₃.

Кондуктометрия. Сопротивление растворов ДДСН измеряли на прецизионном измерителе LCR-819. Постоянство температуры поддерживали с помощью термостата. Рассчитывали эквивалентную электрическую проводимость растворов и строили зависимость $\lambda = f(C^{1/2})$. ККМ ДДСН определяли графическим методом по пересечению двух касательных, построенных к начальному и конечному участкам зависимости.

Флуоресцентная спектрофотометрия. ККМ определяли с помощью флуоресцентного зонда – пирена, на спектрофлуориметре Cary Eclipse («Agilent» США). Готовили исходный раствор пирена в этаноле с концентрацией 1 ммоль/л. К 5 мл раствора ДДСН добавляли 10 мкл раствора пирена,

что соответствовало концентрации пирена в образце $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Раствор перемешивали в течение 1 мин и спустя 15-20 мин измеряли на спектрофлуориметре интенсивность пиков при 373-374 нм и 393-394 нм, I_1 и I_3 , соответственно. Находили отношение интенсивности I_1/I_3 и строили зависимость $I_1/I_3 = f(C)$. ККМ₁ определяли по точке перегиба на полученной зависимости.

Для определения числа агрегации, $N_{\text{агр}}$, использовали флуоресцентный зонд – пирен и тушитель флуоресценции пирена – цетилпиридиний бромид. К 5 мл раствора ДДСН добавляли 10 мкл раствора пирена (соответствовало концентрации пирена в образце $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л), и различные объемы раствора тушителя (соответствовало концентрации цетилпиридиний бромида в образце $(2,3-7,4) \cdot 10^{-5}$ моль/л). Раствор перемешивали в течение 1 мин, и спустя 15-20 мин измеряли на спектрофлуориметре интенсивность пиков при 394 нм, исходного раствора ПАВ без пирена, I_0 , и с добавками тушителя, I . Находили отношение интенсивности I_0/I и строили зависимость $I_0/I = f(C_{\text{пирена}})$, затем определяли тангенс угла наклона полученной прямой.

$N_{\text{агр}}$ находили по формуле:

$$\ln \frac{I}{I_0} = \frac{N_{\text{агр}}}{[\text{ПАВ}] - \text{ККМ}} Q, \quad (1)$$

где Q – концентрация тушителя.

Тензометрические исследования. Поверхностное натяжение растворов ДДСН определяли методом Вильгельми на цифровом тензиометре K20 («Krüss», Германия). Во избежание погрешностей измерения и преждевременного отрыва пластины, связанных с вибрациями, тензиометр устанавливали на систему активной виброизоляции Halcyonics Nano30 («Accurion» Германия). Перед каждым измерением пластину многократно промывали дистиллированной водой, этиловым спиртом и обжигали в пламени горелки до красного свечения. Строили зависимость $\sigma = f(C_{\text{ДДСН}})$ и определяли ККМ ДДСН по минимуму на полученной зависимости.

Солюбилизация маслорастворимого красителя. В приготовленные растворы ДДСН вносили маслорастворимый краситель Oil Yellow OB и выдерживали растворы в течение недели при 25 °С при перемешивании в шейкере инкубаторе BS-3022 («Senova» Китай). Для отделения избытка красителя растворы центрифугировали на лабораторной центрифуге Liston С 2203 («Листон», Россия), после чего измеряли оптическую плотность, D , при длине волны 346 нм. По перегибам на кри-

вой зависимости $D = f(C)$ определяли ККМ системы.

Капиллярная вискозиметрия. Вязкость растворов ДДСН измеряли в капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0,54 мм. Постоянство температуры поддерживали с помощью термостата (25 °С). Разбавление раствора осуществляли непосредственно в вискозиметре, добавляя растворитель, тщательно перемешивая и термостатируя раствор после каждого разбавления. Строили зависимость удельной вязкости от концентраций ПАВ в растворе. По резкому перегибу определяли ККМ.

Для определения характеристической вязкости растворов полимеров также использовали капиллярную вискозиметрию. Готовили 0,3% раствор полиэлектролита в растворе NaNO_3 с концентрациями 0,5 или 0,25 моль/л. Вязкость растворов ПЭ измеряли в капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0,54 мм. Постоянство температуры поддерживали с помощью термостата (20 °С). Разбавление раствора полиэлектролита осуществляли непосредственно в вискозиметре, добавляя по 2 мл растворителя, тщательно перемешивая и термостатируя раствор после каждого разбавления. Приведенную вязкость растворов рассчитывали по формуле:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0 \cdot C} \quad (2)$$

где $\eta_{\text{пр}}$ – приведенная вязкость раствора полиэлектролита; τ_0 – среднее время истечения чистого растворителя, с; τ – среднее время истечения раствора полимера определенной концентрации, с; C – концентрация раствора полиэлектролита, %.

Характеристическую вязкость раствора полиэлектролита ($[\eta]$) находили экстраполяцией концентрационной зависимости приведенной вязкости на нулевую концентрацию. Константу Хаггинса (K_x) рассчитывали, как отношение тангенса угла наклона концентрационной зависимости приведенной вязкости к квадрату характеристической вязкости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Критическая концентрация мицеллообразования ДДСН в воде и в присутствии эквимольного количества мономера.

Первичные алкилсульфаты (анионные ПАВ), в том числе и додецилсульфат натрия, получают сульфатированием высших первичных спиртов серным ангидридом, серной кислотой или хлорсульфоновой кислотой [18]. Даже после очистки в продук-

тах реакции остается непрореагировавший исходный спирт. Поскольку алкисульфаты находят свое применение в виде водных растворов, то важно отметить, что в растворах они подвергаются гидролизу с образованием исходного спирта. Поэтому полная очистка алкилсульфатов от исходного спирта трудоемкая и дорогостоящая процедура. Спирты, как и любые другие добавки, оказывают заметное влияние на формирование мицелл. Поэтому на первом этапе исследования представляется необходимым изучить влияние примеси додецилового спирта на мицеллообразование ДДСН. Существует множество методов измерения поверхностных свойств различных веществ [15]. Одним из наиболее простых и быстрых методов для анализа растворов ПАВ является измерение поверхностного натяжения [19].

Как видно из данных, представленных на рис. 1, изотермы поверхностного натяжения растворов ДДСН (зависимость 1) характеризуются наличием минимума. Зависимости такого вида характерны для ПАВ, которые содержат примеси, обладающие более высокой поверхностной активностью (ДДС в случае ДДСН). ККМ₁ исследуемого ДДСН составляет 4 ммоль/л, тогда как по справочным данным ККМ₁ ДДСН составляет 8,3 ммоль/л [18]. Отметим, что даже очистка ДДСН от ДДС не приводит к полному удалению спирта и незначительный минимум на изотерме поверхностного натяжения остается, и ККМ₁ не изменяется. Введение мономера (зависимость 2) приводит к дополнительному уменьшению ККМ ДДСН. ККМ₁ исследуемого ПАВ в присутствии эквимольного количества мономера уменьшается в 4 раза и составляет 0,001 моль/л.

Мы полагаем, что основной причиной отличия экспериментально определенных значений ККМ ДДСН от справочных значений является влияние ДДС. Известно [20], что добавление мало- и нерастворимых органических соединений может оказывать существенное влияние на процесс образования в их растворах сферических мицелл. Влияние органических веществ на ККМ₁ зависит, в первую очередь от их химического строения. Нерастворимые в воде спирты с длинными цепями (число атомов углерода 7-8 и более) полностью сольбилизируются мицеллами, образуя, благодаря дифильной природе, смешанные мицеллы, и понижая вследствие этого ККМ₁. Такое действие длинноцепочечных спиртов на мицеллы ПАВ объясняется тем, что при сольubilизации в мицеллах молекулы спирта, располагаясь между молекулами

ПАВ в полярной части, уменьшают плотность заряда на поверхности мицеллы и электростатическое отталкивание полярных групп, а также вызывают уплотнение структуры мицелл, из-за вытеснения воды из приповерхностного слоя.

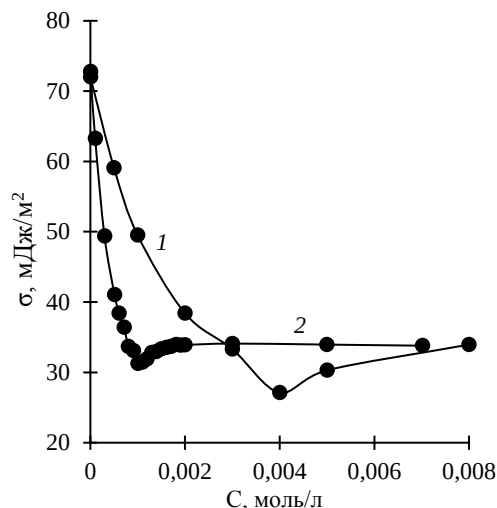


Рис. 1. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения водных растворов ДДСН-ДДС в отсутствие мономера (1) и в присутствии эквимольного количества мономера (2)
Fig. 1. Concentration dependence of surface tension of aqueous DDSN-DDS solutions without monomer (1) and in the presence of an equimolar amount of monomer (2)

Как правило, добавление не- и органических солей приводит к уменьшению ККМ [18]. Так, например, в присутствии электролитов с различными катионами снижение ККМ₁ ДДС происходит в ряду $\text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+}$ [21]. Электролиты органической природы, такие как салицилат натрия, оказывает аналогичное влияние – снижает ККМ₁, вплоть до (0,88-0,98) ммоль/л [22]. Мономер в данной работе представляет собой органическую соль, состоящую из четвертичного атома азота и аниона метилсульфата. Поэтому наблюдаемое дополнительное снижение ККМ₁ в присутствии мономера вполне закономерно. Для подтверждения данных, полученных методом тензометрии, ККМ₁ была определена методами кондуктометрии и сольubilизации красителя. Для определения последующих ККМ (второй и третьей) были использованы методы кондуктометрии, сольubilизации красителя и вискозиметрии. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что ДДС оказывает аналогичное влияние на последующие ККМ ДДСН. Так, если ККМ₂ и ККМ₃ чистого ДДСН (без примеси ДДС) составляют 70 и 150 ммоль/л, соответственно, то для системы ДДСН-

ДДС эти величины составляют 55 и 110 ммоль/л, соответственно. Введение мономера также приводит к дополнительному уменьшению значений ККМ₂ и ККМ₃. Отметим, что в отношении ККМ₁ полученные результаты качественно аналогичны результатам, полученным ранее для системы ДДСН-М [24, 25], но совместное влияние мономера и ДДС приводит к более заметным количественным изменениям.

Таблица 1

Критические концентрации мицеллообразования ДДСН в воде в отсутствие и в присутствии мономера

Table 1. Critical micelle concentrations of DDSN in water in presence and in absence of monomer

Система	ККМ ₁	ККМ ₂	ККМ ₃
	ммоль/л		
ДДСН [23]	8,3	70,0	150,0
ДДСН-ДДС	4,4 ^б 4 ^д	55,0 ^б	110,0 ^б
ДДСН-ДДС-М, 25 °С	1,0 ^а 0,6-0,9 ^б 1,5 ^е	6,9-9,6 ^б 9,0-12,0 ^е	44,4 ^з
ДДСН-ДДС-М, 60 °С	0,6-1 ^б	8,7-14,4 ^б	93,0 ^з

а – тензометрия, б – кондуктометрия, в – солюбилизация, г – Примечание: а-тензометрия, б-кондуктометрия, в-солюбилизация, г-вискозиметрия, д – флуоресценция
Note: а-tensometry, б-conductometry, в-solubilization, г-viscometry, д-fluorescence

Остановимся подробнее на влиянии температуры на критические концентрации ДДСН-ДДС в присутствии мономера. Считается, что ККМ мало зависит от температуры. Однако, согласно справочным данным [18] ККМ₁ ДДС увеличивается с 8,47 до 10,16 ммоль/л при увеличении температуры с 20 до 60 °С. В абсолютных цифрах разница незначительна, однако в относительных значениях увеличение ККМ составляет 20%. Для успешной реализации задачи, поставленной в этой работе, необходимо оценить, как влияет температура на критические концентрации мицеллообразования в системе ДДСН-ДДС-М, так как последующая полимеризация осуществляется при 60 °С. На рис. 2 представлена концентрационная зависимость приведенной вязкости ($\eta_{пр}$) раствора ДДСН-ДДС-М при двух температурах – 25 °С (а) и 60 °С (б). Независимо от температуры, представленные зависимости характеризуются наличием двух участков. До определенной концентрации вязкость растворов практически не изменяется. Дальнейшее увеличение концентрации ДДСН приводит к резкому росту вязкости. Как было отмечено во введении, цилиндрические мицеллы способны переплетаться в растворе, формируя сетку зацеплений [17]. Очевидно, резкий

рост приведенной вязкости растворов ДДСН при превышении некоторой концентрации следует соотносить с ККМ₃. При повышении температуры ККМ₃ сдвигается в более концентрированную область. Если при 25 °С ККМ₃ составляет 44,4 ммоль/л, то при 60 °С ККМ₃ увеличивается более чем в два раза и составляет 93 ммоль/л.

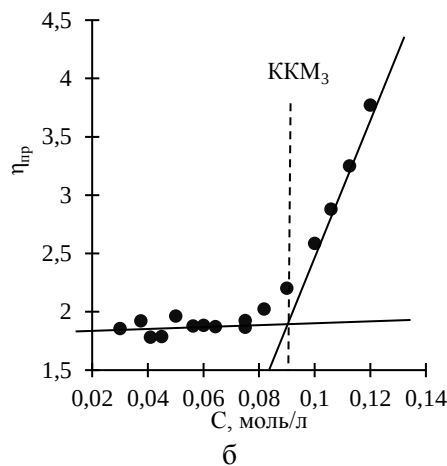
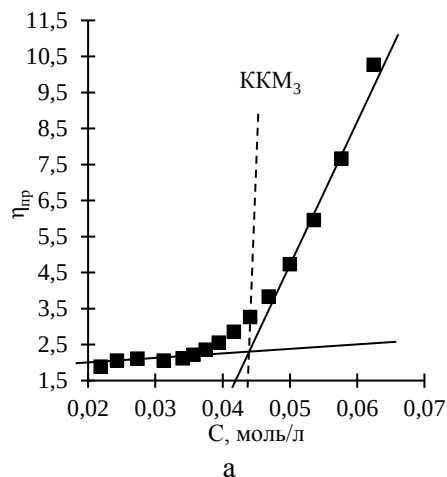


Рис. 2. Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов ДДСН-ДДС-М при 25 °С (а) и 60 °С (б)
Fig. 2. Concentration dependence of the reduced viscosity of DDSN-DDS-M solutions at 25 °С (a) and 60 °С (b)

Таким образом, изучение закономерностей мицеллообразования ДДСН показало, что ДДС и мономер оказывают синергетическое действие, значительно уменьшая все критические концентрации мицеллообразования. Необходимо также отметить, что присутствие ДДС не должно оказывать прямого влияния на адсорбцию мономера на мицелле. Являясь неполярным соединением, ДДС локализуется в мицелле между молекулами ДДСН и не препятствует взаимодействию с мономером. Однако ДДС увеличивает число агрегации ионов ПАВ в мицелле, тем самым способствуя адсорбции

большого количества мономера на мицелле. Действительно, как показывают наши экспериментальные данные число агрегации ДДСН-ДДС в мицеллах, при его концентрации 10 ммоль/л составляет 115, в то время как для чистого ДДСН число агрегации равно 60. К сожалению, измерить число агрегации ДДСН-ДДС в присутствии мономера невозможно из-за подавления сигнала двойными связями в мономере, но можно предположить, что оно будет еще больше, так как мономер вызывает дополнительное снижение ККМ₁ ПАВ.

Матричная полимеризация при концентрации ДДСН в области ККМ₂

Ранее была изучена полимеризация триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата на мицеллах ДДСН [26]. Полимеризация в растворе ДДСН с концентрацией 15 ммоль/л протекает с заметно более высокой скоростью (почти в два раза выше), чем полимеризация в растворе ДДСН с концентрацией 150 ммоль/л при эквимольном соотношении М/ПАВ. Полученные данные на первый взгляд кажутся неожиданными, так как согласно классическому представлению о полимеризации в растворе скорость полимеризации зависит от концентрации мономера прямо пропорционально. Мы полагаем, что ранее полученные результаты полностью подтверждают наши размышления о влиянии формы мицелл и критического параметра упаковки на взаимодействии мономера с мицеллами ПАВ, изложенные во введении к настоящей работе.

Поэтому полимеризацию мономера в системе ДДСН-ДДС-М проводили при концентрациях 15 ммоль/л ≤ [ДДСН] ≤ 70 ммоль/л и при эквимольном соотношении компонентов.

В табл. 2 представлены значения характеристической вязкости и констант Хаггинса для образцов полимеров, полученных полимеризацией как на мицеллах ДДСН, так и в отсутствие ПАВ.

Анализируя данные, представленные в табл. 2, можно отметить, что образцы полимеров, полученные полимеризацией на мицеллах ДДСН, имеют заметно более высокие значения характеристической вязкости, по сравнению с полимерами, полученными без ПАВ. Поскольку характеристическая вязкость связана с молекулярной массой прямо пропорционально, то это свидетельствует о значительно более высокой молекулярной массе ПЭ полученных на мицеллах ПАВ.

Обращают на себя внимание значения констант Хаггинса. Для ПЭ, полученных в отсутствие ПАВ, константа Хаггинса, являющаяся мерой термодинамического качества растворителя, составляет 0,27-0,49, что свидетельствует о том, что 0,5 моль/л

раствор нитрата натрия является преимущественно термодинамически хорошим растворителем. Для ПЭ, полученных в присутствии ПАВ, значения констант Хаггинса выше и составляют 0,34-0,5. Согласно теории, константа Хаггинса, равная 0,5, характерна для θ – растворителей. По-видимому, молекулярная масса ПЭ, полученных в присутствии ПАВ, действительно существенно выше молекулярной массы ПЭ, полученных в отсутствие ПАВ.

Таблица 2

Влияние условий полимеризации на значения характеристической вязкости и констант Хаггинса синтезированных полиэлектролитов

Table 2. The influence of polymerization conditions on the values of intrinsic viscosity and Huggins constants of synthesized polyelectrolytes

[M]/[ДДСН]	[ДДСН], ммоль/л	[M], ммоль/л	[η], дл/г	K _х
-	0	30	0,39	0,29
		50	0,49	0,36
		70	0,77	0,27
1	15	15	1,65	0,42
	30	30	2,08	0,45
	50	50	1,97	0,50
	70	70	1,93	0,34
1*	100	100	1,37	-
	200	200	1,53	-
	300	300	1,66	-

Примечание: *Данные приведены для сравнения. Растворитель - 1 моль/л NaCl

Note: *Data are provided for comparison. Solvent - 1 mol/l NaCl

Характеристическая вязкость ПЭ, полученных в отсутствие ПАВ, закономерно возрастает с увеличением концентрации мономера практически линейно. Рост характеристической вязкости ПЭ, полученных на мицеллах ПАВ, очевидно, не линейный. Если при концентрации ДДСН 15 ммоль/л характеристическая вязкость равна 1,65, то при концентрации ДДСН 30 ммоль/л характеристическая вязкость возрастает до 2,08. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ не оказывает заметного влияния на значения характеристической вязкости.

Независимость значений характеристической вязкости, а значит и значений молекулярной массы от концентрации мономера необходимо пояснить. Известно, что такая закономерность характерна для случая, когда используемый растворитель является термодинамически плохим. По-видимому, используемый растворитель действительно близок к этой границе. На это указывают значения констант Хаггинса. Причем, необходимо принимать во внимание, что константы Хаггинса дают

все же косвенную оценку термодинамического качества растворителя. Для более точной оценки необходимо определение вторых вириальных коэффициентов, например, методом светорассеяния. Для подтверждения этого предположения была измерена характеристическая вязкость синтезированных ПЭ в растворе нитрата натрия меньшей концентрации (рис. 3, зависимость 1). Для сравнения, на этом же рисунке представлена зависимость, построенная по данным табл. 2. Из данных, представленных на рис. 3, видно, что значения характеристической вязкости, измеренные в 0,25 моль/л NaNO_3 , закономерно выше, а максимум при концентрации мономера 30 ммоль/л выражен более отчетливо. Необходимо также отметить некоторую тенденцию к уменьшению значений характеристической вязкости с дальнейшим увеличением концентрации мономера. Возможно, что для исследуемой системы ДДСН-ДДС-М при концентрации ДДСН 30 ммоль/л достигаются наилучшие условия полимеризации. Для подтверждения сделанного предположения требуются дополнительные исследования, которые являются предметом дальнейших исследований.

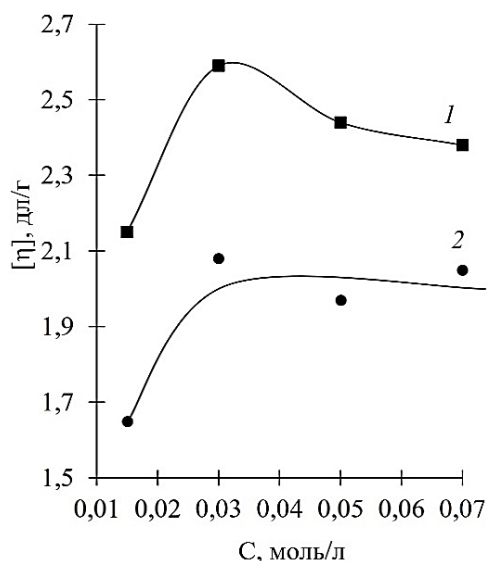


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости раствора полиэлектролитов от исходной концентрации мономера. Растворитель нитрат натрия: 1 – 0,25 моль/л, 2 – 0,5 моль/л
Fig. 3. Dependence of the intrinsic viscosity of the polyelectrolyte solution on the initial concentration of the monomer. Sodium nitrate solvent: 1 – 0.25 mol/l, 2 – 0.5 mol/l

Как было отмечено в первой части настоящей работы, добавление мономера уменьшает критические концентрации мицеллообразования, по-

этому при концентрациях ДДСН с 15 до 70 ммоль/л полимеризация протекает на несферических мицеллах (сфероиды), в области после ККМ₂.

Полученные результаты наглядно демонстрируют, что форма мицелл оказывает существенное влияние на молекулярную массу получаемых ПЭ.

По-видимому, в области ККМ₂ достигаются оптимальные условия для получения ПЭ с высокой ММ. Для сравнения, в табл. 2 приведены данные по полимеризации в более концентрированных растворах ПАВ (100-300 ммоль/л, ККМ₃, цилиндрические мицеллы). Видно, что ММ ПЭ, полученных в этих условиях, ниже, несмотря на более высокую концентрацию мономера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе исследовано влияние ДДС и триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата на мицеллообразование ДДСН и определены мицеллярные переходы, которые составили при 25 °С: ККМ₁ = 0,64-1,5 ммоль/л, ККМ₂ = 6,9-12,0 ммоль/л, ККМ₃ = 44,4 ммоль/л. Показано, что повышение температуры оказывает существенное влияние на значения ККМ, увеличивая их.

Изучена полимеризация триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата на мицеллах додецилсульфата натрия в области концентраций, соответствующих ККМ₂. Установлено, что при полимеризации на несферических мицеллах додецилсульфата натрия синтезированные полиэлектролиты характеризуются более высокими значениями характеристической вязкости, чем полиэлектролиты, полученные как в отсутствие ПАВ, так и в присутствии ПАВ более высокой концентрации.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке программы развития Волгоградского государственного технического университета «Приоритет 2030», в рамках научного проекта №17/642-24.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out with the financial support of the development program of Volgograd state technical university "Priority 2030", as part of the scientific project No. 17/642-24.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павловская М.В., Гришин Д.Ф. Полимеризация метилметакрилата в присутствии иницирующих систем на основе комплексов железа различного строения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 3. С. 30-36. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6039.
2. Павловская М.В., Абаймова К.А., Пронина Ю.С., Гришин Д.Ф. Синтез сополимеров стеарилметакрилата и стеарилакрилата с N-замещенными акриламидами в присутствии агентов обратимой передачи цепи и исследование их влияния на низкотемпературные свойства дизельного топлива. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 1. С. 119-127. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6817.
3. Середкина О.Р., Рахимова О.В., Лановецкий С.В. Влияние типа флокулянта на прочностные характеристики флокул в глинисто-солевых суспензиях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 6. С. 30-36. DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6085.
4. Проскурина В.Е., Кашина Е.С., Рахматуллина А.П. Флокуляция дисперсных систем полифункциональными полимер-неорганическими гибридами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 9. С. 39-46. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6634.
5. Медведева И.В., Медведева О.М., Студенок А.Г., Студенок Г.А., Цейтлин Е.М. Новые композитные материалы и процессы для химических, физико-химических и биохимических технологий водоочистки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 6-27. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.
6. Паписов И.М. Матричная полимеризация и другие матричные и псевдоматричные процессы как путь получения композиционных материалов. *Высокомолек. соед. Сер. Б*. 1997. Т. 39. № 3. С. 562 - 574.
7. Polowinski S. Template polymerisation and co-polymerisation. *Progr. Polym. Sci.* 2002. V. 27. N 3. P. 537-577. DOI: 10.1016/S0079-6700(01)00035-1.
8. Новаков И.А., Шулевич Ю.В., Захарова Ю.А., Ле Тхи Доанг Чанг, Духанина Е.Г., Навроцкий А.В. Свойства полиэлектролитов, полученных полимеризацией ионогенных мономеров в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия. *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 3. С. 597-604. DOI: 10.1007/s11172-015-0905-7.
9. Bilibin A.Yu., Shcherbinina T.M., Kondratenko Yu.A., Zorina N.A., Zorin I.M. Micellar polymerization of alkylammonium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonates in the solvents of different polarities and properties of resulting polyelectrolyte-surfactant complexes. *Polym. Sci.* 2015. V. 293. N 4. P. 1215 - 1225. DOI: 10.1007/s00396-015-3497-8.
10. Zorin I.M., Makarov I.A., Ushkova T.S., Melnikov A.B., Antonov E.A., Bilibin A. Yu. Core Cross-Linked Polymerized Micelles and Dendronized Nanoparticles. *Colloid. Spec. Iss.: Mod. Trends Polym. Sci.* 2010. V. 296. N 1. P. 407-415. DOI: 10.1002/MASY.201051056.
11. Roy S., Dey J. Effect of hydrogen-bonding interactions on the self-assembly formation of sodium N -(11-acrylamidoundecanoyl)-L-serinate, L-asparaginate, and L-glutamate in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 307. N 1. P. 229-234. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.11.014.
12. Fetin P.A., Zorin I.M., Lezov A.A., Fetina V.I., Bilibin A.Yu. Impact of cointerions on micelle formation and polymerization of 11-acryoxyundecyltrimethylammonium surfactants. *Mol. Liq.* 2020. V. 309. P. 113103. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113103.
13. Зорин И.М., Зорина Н.А., Фетин П.А. Полимеризация мицеллообразующих мономеров. *Высокомолек.*

REFERENCES

1. Pavlovskaya M.V., Grishin D.F. Polymerization of methyl methacrylate in presence of initiating systems based on iron complexes of various structures. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 3. P. 30-36 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6039.
2. Pavlovskaya M.V., Abaimova K.A., Pronina Yu.S., Grishin D.F. Synthesis of copolymers of stearylmetacrylate and stearylacrylate with n-substituted acrylamides in the presence of reversible chain transfer agents and study of their effect. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 1. P. 119-127 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6817.
3. Seredkina O.R., Rakhimova O.V., Lanovetskiy S.V. Influence of flocculant type on strength characteristics of flocs in clay-salt suspensions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 6. P. 30-36 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6085.
4. Proskurina V.E., Kashina E.S., Rakhmatullina A.P. Flocculation of disperse systems by polyfunctional polymer-inorganic hybrids. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 9. P. 39-46. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6634.
5. Medvedeva I.V., Medvedeva O.M., Studenok A.G., Studenok G.A., Tseytlin E.M. New composite materials and processes for chemical, physico-chemical and biochemical technologies of water purification. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 1. P. 6-27 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.
6. Papisov I.M. Matrix polymerization and other matrix and pseudomatrix processes as a way to obtain composite materials. *Vysokomolek. Soed. Ser. B*. 1997. V. 39. N 3. P. 562 - 574 (in Russian).
7. Polowinski S. Template polymerisation and co-polymerisation. *Progr. Polym. Sci.* 2002. V. 27. N 3. P. 537-577. DOI: 10.1016/S0079-6700(01)00035-1.
8. Novakov I.A., Shulevich Y.V., Zakharova Y.A. Le Thi Doang Chang, Dukhanina E.G., Navrotskii A.V. Properties of polyelectrolytes prepared by polymerization of ionogenic monomers in micellar solutions of sodium dodecyl sulfate. *Izv. AN. Ser. Khim.* 2015. V. 64. N 3. P. 597-604. DOI: 10.1007/s11172-015-0905-7.
9. Bilibin A.Yu., Shcherbinina T.M., Kondratenko Yu.A., Zorina N.A., Zorin I.M. Micellar polymerization of alkylammonium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonates in the solvents of different polarities and properties of resulting polyelectrolyte-surfactant complexes. *Polym. Sci.* 2015. V. 293. N 4. P. 1215 - 1225. DOI: 10.1007/s00396-015-3497-8.
10. Zorin I.M., Makarov I.A., Ushkova T.S., Melnikov A.B., Antonov E.A., Bilibin A. Yu. Core Cross-Linked Polymerized Micelles and Dendronized Nanoparticles. *Colloid. Spec. Iss.: Mod. Trends Polym. Sci.* 2010. V. 296. N 1. P. 407-415. DOI: 10.1002/MASY.201051056.
11. Roy S., Dey J. Effect of hydrogen-bonding interactions on the self-assembly formation of sodium N -(11-acrylamidoundecanoyl)-L-serinate, L-asparaginate, and L-glutamate in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 307. N 1. P. 229-234. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.11.014.
12. Fetin P.A., Zorin I.M., Lezov A.A., Fetina V.I., Bilibin A.Yu. Impact of cointerions on micelle formation and polymerization of 11-acryoxyundecyltrimethylammonium surfactants. *Mol. Liq.* 2020. V. 309. P. 113103. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113103.

- соед., Сер. С. 2022. Т. 64. № 2. С. 135-147. DOI: 10.31857/S2308114722700066.
14. **Novakov I.A., Shulevich Y.V., Dukhanina E.G., Navrotskii A.V.** Polymerization of trimethylmethacryloyloxyethylammonium methyl sulfate in surfactant micellar solution of sodium alkyl sulfates and properties of the resultant polyelectrolytes. *Colloid Polym. Sci.* 2018. V. 296. N 5. P. 871-881. DOI: 10.1007/s00396-018-4302-2.
15. **Холмберг К.** Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаб. Знаний. 2007. С. 528.
16. **Raoul Z., Eric W.K.** Giant micelles: properties and application. Boca Raton – London – New York: CRC Press Taylor & Francis Group. 2007. 555 p. DOI: 10.1201/9781420007121.
17. **Квятковский А.Л., Молчанов В.С., Филиппова О.Е.** Полимероподобные червеобразные мицеллы ионогенах поверхностно-активных веществ: структура и реологические свойства. *Высокомолек. соед. Сер. А.* 2019. Т. 61. № 2. С. 180-192. DOI: 10.1134/S0965545X19020081.
18. **Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М.** Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия. 1979. 376 с.
19. **Русанов А.И., Прохоров В.А.** Межфазная тензометрия. СПб.: Химия. 1994. 380 с.
20. **Сердюк А.И., Кучер Р.В.** Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. Киев: Наук. Думка. 1987. 204 с.
21. **Dutkiewicz E., Jakubowska A.** Effect of electrolytes on the physicochemical behaviour of sodium dodecyl sulphate micelles. *J. Surf. Sci. Technol.* 2002. V. 280. N 11. P. 1009-1014. DOI: 10.1007/s00396-002-0723-y.
22. **Umlong I.M., Ismail K.** Micellization behaviour of sodium dodecyl sulfate in different electrolyte media. *Colloid. Surf. A.* 2007. N 299. P. 8-14. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.11.010.
23. **Сердюк А.И., Наумов А.В., Червонцева Н.И.** Влияние строения ионных ПАВ на перестройку мицелл из сферической формы в несферическую в их водных растворах. *Коллоид. журн.* 1985. Т. 47. № 2. С. 330-336.
24. **Шулевич Ю.В., Мотякин М.В., Захарова Ю.А., Духанина Е.Г., Вассерман А.М., Навроцкий А.В., Новаков И.А.** Взаимодействие катионного мономера с додецилсульфатом натрия в концентрированных водных растворах: ЭПР-спектроскопия и ротационная вискозиметрия. *Коллоид. журн.* 2015. Т. 77. № 1. С. 108-114. DOI: 10.7868/S0023291215010176.
25. **Мотякин М.В., Шулевич Ю.В., Захарова Ю.А., Вассерман А.М., Навроцкий А.В., Новаков И.А.** Взаимодействие катионного мономера с додецилсульфатом натрия в разбавленных водных растворах: исследование методом ЭПР. *Коллоид. журн.* 2009. Т. 71. № 5. С. 657-661. DOI: 10.1134/S1061933X09050135.
26. **Захарова Ю.А., Толстой П.М., Вовк М.А., Духанина Е.Г., Быков Д.С., Навроцкий А.В., Новаков И.А.** Матричная полимеризация триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия. *Высокомолек. соед. Сер. Б. Химия полимеров.* 2019. Т. 61. № 6. С. 428-438. DOI: 10.1134/S2308113919060123.
13. **Zorin I.M., Zorina N.A., Fetin P.A.** Polymerization of micelle-forming monomers. *Polym. Sci. C.* 2022. V. 64. N 2. P. 123-134. DOI: 10.1134/S1811238222700060.
14. **Novakov I.A., Shulevich Y.V., Dukhanina E.G., Navrotskii A.V.** Polymerization of trimethylmethacryloyloxyethylammonium methyl sulfate in surfactant micellar solution of sodium alkyl sulfates and properties of the resultant polyelectrolytes. *Colloid Polym. Sci.* 2018. V. 296. N 5. P. 871-881. DOI: 10.1007/s00396-018-4302-2.
15. **Holmberg K.** Surfactants and polymers in aqueous solutions. M.: BINOM. Lab. Znanij. 2007. 528 p. (in Russian).
16. **Raoul Z., Eric W.K.** Giant micelles: properties and application. Boca Raton – London – New York: CRC Press Taylor & Francis Group. 2007. 555 p. DOI: 10.1201/9781420007121.
17. **Kwiatkowski A.L., Molchanov V.S., Philippova O.E.** Polymer-like wormlike micelles of ionic surfactants: structure and rheological properties. *Polym. Sci., Ser. A.* 2019. V. 61. N 2. P. 215-225. DOI: 10.1134/S0965545X19020081.
18. **Abramzon A.A., Bocharov V.V., Gaevoy G.M.** Surface-active substances. L.: Khimiya. 1979. 376 p. (in Russian).
19. **Rusanov A.I., Prokhorov V.A.** Interphase tensiometry. SPb.: Khimiya. 1994. 380 p. (in Russian).
20. **Serdyuk A.I., Kucher R.V.** Micellar transitions in solutions of surfactants. Kiev: Naukova Dumka. 1987. 204 p. (in Russian).
21. **Dutkiewicz E., Jakubowska A.** Effect of electrolytes on the physicochemical behaviour of sodium dodecyl sulphate micelles. *J. Surf. Sci. Technol.* 2002. V. 280. N 11. P. 1009-1014. DOI: 10.1007/s00396-002-0723-y.
22. **Umlong I.M., Ismail K.** Micellization behaviour of sodium dodecyl sulfate in different electrolyte media. *Colloid. Surf. A.* 2007. N 299. P. 8-14. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.11.010.
23. **Serdyuk A.I., Naumov A.V., Chervontseva N.I.** The effect of the structure of ionic surfactants on the transformation of micelles from spherical to non-spherical in their aqueous solutions. *Kolloid. Zhurn.* 1985. V. 47. N 2. P. 330-336 (in Russian).
24. **Shulevich Yu.V., Motyakin M.V., Zakharova Yu.A., Dukhanina E.G., Wasserman A.M., Navrotsky A.V., Novakov I.A.** Interaction of a cation Monomer with sodium dodecyl sulfate in concentrated aqueous solutions: EPR-spectroscopy and rotary viscometry. *Kolloid. Zhurn.* 2015. V. 77. N 1. P. 108-114 (in Russian). DOI: 10.1134/S1061933X15010160.
25. **Motyakin M.V., Vasserman A.M., Shulevich Y.V., Navrotskii A.V., Novakov I.A., Zakharova Y.A.** Interaction of cationic monomer with sodium dodecyl sulfate in dilute aqueous solutions: ESR study. *Kolloid. J.* 2009. V. 71. N 5. P. 672-676. DOI: 10.1134/S1061933X09050135.
26. **Shulevich Y.V., Dukhanina E.G., Bykov D.S., Navrotskii A.V., Novakov I.A., Zakharova Y.A., Tolstoi P.M., Vovk M.A.** Matrix polymerization of trimethylmetacryloyloxyethylammonium methyl sulfate in sodium dodecyl sulfate micellar solutions. *Polym. Sci. Ser. B.* 2019. V. 61. N 6. P. 715-724. DOI: 10.1134/S1560090419060125.

Поступила в редакцию 26.12.2024

Принята к опубликованию 04.04.2025

Received 26.12.2024

Accepted 04.04.2025