

*На правах рукописи*



**ОТДЕЛЬНОВА МИЛЕНА ВАЛЕРЬЕВНА**

**КОМПЛЕКСЫ ПОЛИКАТИОНОВ С АНИОННЫМИ ПАВ:  
СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

**02.00.06 – высокомолекулярные соединения  
по химическим наукам**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**МОСКВА – 2005**

Работа выполнена в лаборатории полиэлектролитов и биополимеров  
кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета  
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научные руководители: доктор химических наук,  
академик РАН,  
профессор  
Кабанов Виктор Александрович

кандидат химических наук  
Захарова Юлия Александровна

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор  
Паписов Иван Михайлович

доктор  
физико-математических наук  
Махаева Елена Евгеньевна

Ведущая организация: Институт синтетических полимерных  
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН


Защита состоится 21 декабря 2005 года в 15<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 501.001.60 по химическим наукам при  
Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по  
адресу: 119992, Москва, Ленинские Горы, МГУ им. М.В. Ломоносова,  
Лабораторный корпус "А", кафедра высокомолекулярных соединений,  
ауд. 501.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического  
факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан «18» ноября 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук

 Долгова А.А.

2006-4  
18500

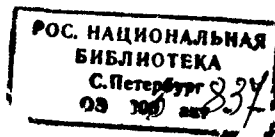
2192.327

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Комплексы полиэлектролитов (ПЭ) и противоположно заряженных мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (ПАВ) самопроизвольно образуются при смешении водных растворов компонентов. Основными движущими силами образования таких комплексов являются электростатические взаимодействия противоположно заряженных звеньев полиэлектролита и ПАВ, и гидрофобные взаимодействия алкильных фрагментов ПАВ, приводящие к формированию в частицах комплекса мицеллярной фазы. Способность мицеллярной фазы соллобилизировать различные органические соединения лежит в основе использования комплексов полиэлектролит-ПАВ (КПЭП) для решения ряда экологических проблем, в частности, для очистки воды от растворимых и нерастворимых органических соединений. Однако, в настоящий момент не существует единых систематизированных представлений ни о структуре таких комплексов в растворе, ни о способах направленного изменения их строения и свойств. При этом исключительно важным является не только возможность направленного изменения строения комплексов, но и прогнозируемость поведения КПЭП при изменении внешних условий (температуры, концентрации соли и пр.). Поэтому изучение строения и свойств комплексов полиэлектролит-ПАВ, а также выявление факторов, которыми они определяются, является актуальным как с научной, так и практической точки зрения.

**Цель работы** заключалась в исследовании образования и строения комплексов поли-N-этил-4-винилпиридиния с противоположно-заряженными мицеллообразующими ПАВ, выявлении факторов, влияющих на надмолекулярную организацию комплексов в растворе, а также в исследовании взаимосвязи надмолекулярной организации комплексов с их локальной структурой и динамикой.

**Научная новизна.** Впервые систематически исследовано образование, надмолекулярная организация и локальная динамика комплексов поли-N-этил-4-винилпиридиния (ПЭВП) с анионными ПАВ. В работе впервые показано, что гидрофильно-гидрофобный баланс частиц комплекса, варьируемый изменением длины алкильного фрагмента ПАВ, состава комплекса и степени связывания противоионов ПЭВП, а также введением органических добавок, оказывает



определяющее влияние не только на фазовое поведение КПЭП, но и на их надмолекулярную организацию в растворе. Гидрофилизация частиц комплексов приводит к расширению области существования растворимых комплексов и дезагрегации частиц комплексов в растворе. Увеличение температуры, приводящее к росту вклада гидрофобных взаимодействий в свободную энергию смешения амфифильных частиц КПЭП с водной средой, вызывает обратимую агрегацию частиц комплексов.

Впервые показано, что изменение надмолекулярной организации комплексов в растворе не связано с изменением их локальной структуры и динамики.

Личный вклад соискателя заключался в участии на всех этапах работы – от постановки задачи, планирования и проведения экспериментов до обсуждения и оформления полученных результатов. Результаты проведенных исследований являются достоверными.

Практическая значимость работы заключается в разработке принципиально новых подходов к направленному изменению строения и свойств комплексов полиэлектролит-ПАВ, что важно, в частности, для использования таких комплексов в качестве сорбентов в процессах очистки водных сред от органических загрязнителей.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на 3-й Международной конференции «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии» (Санкт-Петербург, 2001), 4-м Международном симпозиуме по полиэлектролитам «Polyelectrolytes 2002» (Лунд, Швеция, 2002), 4-м Международном симпозиуме «Молекулярный порядок и подвижность в полимерных системах» (Санкт-Петербург, 2002), Международном конгрессе «Europolymer EPF2003» (Стокгольм, Швеция, 2003), Международном симпозиуме «Surface and Colloid Chemistry for the Life Science» (Лунд, Швеция, 2003), 3-й Международной Каргинской конференции «Полимеры 2004» (Москва, 2004), 10-й Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Казань, 2003), 40-м Международном симпозиуме «MACRO 2004» (Париж, Франция, 2004), 8-м Международном симпозиуме «Polymers for Advanced Technologies» (Будапешт, Венгрия, 2005) и др.

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей, а также 19 тезисов докладов конференций.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы (**148** наименований) и двух приложений, в которых приведены параметры, использованные при моделировании ЭПР-спектров. Работа изложена на **136** страницах, содержит **88** рисунков и **19** таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **литературном обзоре** рассмотрено современное состояние исследований, посвященных взаимодействию полиэлектролитов с противоположно-заряженными мицеллообразующими ПАВ, строению и фазовому поведению КПЭП; рассмотрено влияние низших алифатических спиртов и неионогенных ПАВ на процесс мицеллообразования ионогенных ПАВ как в отсутствие, так и в присутствии полиэлектролитов.

В **экспериментальной части** приведены характеристики используемых полиэлектролитов и ПАВ, методики модификации полимеров, способы приготовления образцов, описаны использованные физико-химические методы исследования.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 1. Строение и свойства комплексов поли-N-этил-4-винилпиридиния с анионными ПАВ

Первая глава обсуждения результатов посвящена исследованиям образования и строения комплексов поли-N-этил-4-винилпиридиния с анионными ПАВ методами спектрофотометрии, скоростной седиментации, динамического и статического светорассеяния, малоуглового рентгеновского рассеяния и элементного анализа, а также исследованиям локальной структуры и динамики комплексов методами спиновых меток и зондов.

#### *1.1. Связывание поли-N-этил-4-винилпиридиния с анионными ПАВ. Растворимые и нерастворимые комплексы.*

В работе использовали три образца ПЭВП со степенью полимеризации 570 (ПЭВП<sub>570</sub>), 1200 (ПЭВП<sub>1000</sub>) и 2300 (ПЭВП<sub>2000</sub>). Степень кватернизации образца ПЭВП<sub>570</sub> составила 90±5%, ПЭВП<sub>1000</sub> и ПЭВП<sub>2000</sub> 83±5%.

Концентрацию ПЭВП (о-моль/л) выражали в виде мольной концентрации звеньев ПЭВП (кватернизованных и некватернизованных); состав комплексов - в виде отношения мольной концентрации ПАВ, связанного с поликатионом, к мольной концентрации мономерных звеньев ПЭВП, включенных в комплекс,  $\Phi = [\text{ПАВ}]_{\text{ктып}} / [\text{ПЭВП}]_{\text{ктып}}$ ; состав реакционной смеси - в виде отношения мольной концентрации ионов ПАВ к мольной концентрации мономерных звеньев ПЭВП в системе,  $Z = [\text{ПАВ}] / [\text{ПЭВП}]$ .

Связывание алкилсульфатов натрия (АлкС) с ПЭВП, приводящее к образованию комплексов, наблюдается при смешении водных растворов компонентов при концентрации ПАВ выше критической концентрации ассоциации (ККА). ККА додецилсульфата натрия (ДДС) по данным солубилизации маслорастворимого красителя Oil Yellow OB в присутствии ПЭВП составляет  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л ДДС. Это означает, что в условиях эксперимента ( $[\text{ПАВ}] \geq 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{ПАВ}] / [\text{ПЭВП}] < 1$ ) практически весь ПАВ, введенный в реакционную смесь, связан с полимером.

В зависимости от состава реакционной смеси образующиеся комплексы могут быть растворимы или нерастворимы в водно-солевых средах. Действительно, при введении ДДС в систему, содержащую ПЭВП<sub>1000</sub> или ПЭВП<sub>2000</sub>, весь полимер находится в растворе вплоть до некоторого предельного состава смеси,  $Z_{\text{пред}}$  (рис.1). Дальнейшее увеличение содержания ПАВ в системе приводит к фазовому разделению и, соответственно, уменьшению концентрации ПЭВП в растворе. По данным элементного анализа в образующихся при этом нерастворимых комплексах ПЭВП-ДДС, на одно кватернизованное звено ПЭВП приходился примерно 1 ион ДДС. Такие комплексы далее будем называть стехиометричными.

Заметим, что для комплексов ПЭВП<sub>1000</sub> и ПЭВП<sub>2000</sub> степень полимеризации полиэлектролита не влияет ни на значение предельного состава реакционной смеси, ни на состав образующихся нерастворимых комплексов. Уменьшение степени полимеризации ПЭВП до 570 приводит к тому, что растворимые комплексы ПЭВП-ДДС не образуются.

Из рис. 1 также видно, что гидрофобизация комплексов при увеличении длины алифатического радикала ПАВ приводит к сужению области существования

растворимых комплексов от  $Z_{\text{пред}}=0.45$  (система ПЭВП<sub>2000</sub>-ДДС) до  $Z_{\text{пред}} = 0.2$  (ПЭВП<sub>2000</sub> – тетрадецилсульфат (ТДС)). Растворимые комплексы ПЭВП с цетилсульфатом натрия (ЦеС) не образуются.

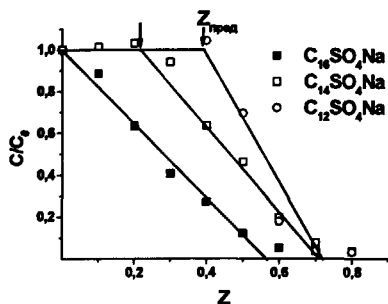


Рис. 1. Зависимость относительной концентрации ПЭВП<sub>2000</sub> в супернатанте от состава смеси,  $[NaBr]=0.05$  моль/л,  $[ПЭВП]=0.01$  о-моль/л,  $T=20^\circ\text{C}$ .

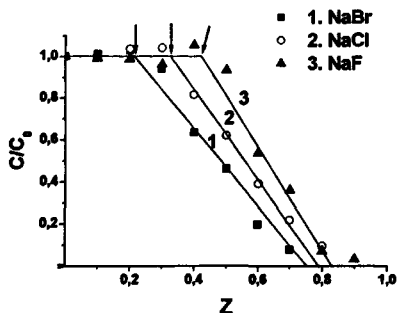


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации ПЭВП<sub>2000</sub> в супернатанте от состава смеси ПЭВП<sub>2000</sub>-ТДС в присутствии солей (0.05 моль/л).  $[ПЭВП]=0.01$  о-моль/л,  $T=20^\circ\text{C}$ .

Величина  $Z_{\text{пред}}$  определяется также химической природой поддерживающего низкомолекулярного электролита: в ряду  $NaJ$ - $NaBr$ - $NaCl$ - $NaF$  наблюдается увеличение значения  $Z_{\text{пред}}$  (рис. 2). Замена поддерживающего электролита приводит к обмену противоионов исходного ПЭВП,  $Br^-$ -ионов, на  $J^-$ ,  $Cl^-$  или  $F^-$  соответственно. При этом, степень связывания  $J^-$  с поликатионом ПЭВП оказывается настолько велика, что в присутствии  $NaJ$  растворимые комплексы ПЭВП-АлкС не образуются. Приведенные результаты хорошо коррелируют с известным для ПЭВП рядом связывания противоионов:  $J^- > Br^- > Cl^- > F^-$ . Полученные данные показывают, что область существования растворимых комплексов зависит от лиофилизующей способности полиэлектролита, которая определяется, в частности, степенью связывания противоионов.

Таким образом, в работе установлено, что существуют области составов реакционной смеси,  $0 < Z < Z_{\text{пред}}$ , отвечающие образованию растворимых комплексов ПЭВП-ДДС. Протяженность этих областей (т.е. величину  $Z_{\text{пред}}$ ) можно контролировать, меняя гидрофобность компонентов комплекса: увеличение длины алкильного фрагмента ПАВ или уменьшение лиофилизующей способности

ПЭВП при замене  $\text{Br}^-$  на  $\text{I}^-$  приводят к сужению области существования растворимых комплексов, в то время как замена даже незначительного количества контрионов  $\text{Br}^-$  на  $\text{Cl}^-$  или  $\text{F}^-$  приводит к увеличению  $Z_{\text{пред}}$ .

Растворы комплексов ПЭВП с алкилсульфатами натрия исследовали методом скоростной седиментации в растворе 0.05 моль/л NaCl или NaF. На рис. 3 в качестве примера приведены шлирен-седиментограммы смесей ПЭВП-ДДС в присутствии NaCl.

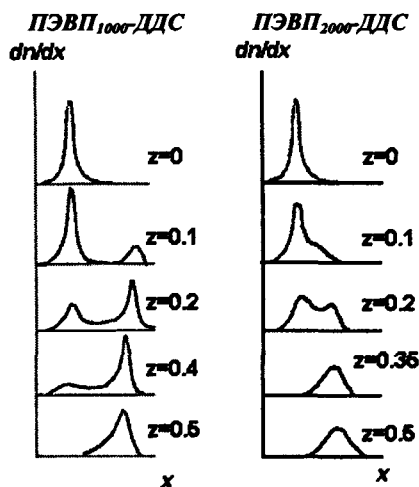


Рис. 3. Шлирен-седиментограммы комплексов ПЭВП-ДДС при различных составах смеси.  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $[\text{ПЭВП}]=0.02$  о-моль/л,  $[\text{NaCl}]=0.05$  моль/л,  $\omega=48000$  об/мин,  $t=50$  мин.

Видно, что введение ПАВ в систему приводит к появлению на седиментограммах второго («быстрого») пика. Сравнение коэффициентов седиментации показывает, что «медленный» пик соответствует седиментации свободного полиэлектролита, а «быстрый» – седиментации частиц растворимого комплекса. Это означает, что связывание ДДС с ПЭВП характеризуется неравномерным распределением ионов ПАВ между макромолекулами (т.е. диспропорционированием). Известно, что причина диспропорционирования заключается в необходимости формирования мицелл, характеризующихся некоторым минимальным числом агрегации ( $n_{\text{мин}}$ ). При недостаточном количестве ионов ПАВ ( $Z < Z_{\text{мин}}$ ) частицы комплекса постоянного минимального состава  $\Phi = \Phi_{\text{мин}}$  сосуществуют с молекулами свободного полиэлектролита. При  $Z = Z_{\text{мин}}$  мицеллы



минимального размера образуются на всех макромолекулах, а на седиментограммах при этом остается лишь один пик, отвечающий седиментации комплекса минимального состава  $\phi_{\min}$ , который совпадает с составом реакционной смеси  $Z_{\min}$ , поскольку в условиях эксперимента практически весь ПАВ, введенный в реакционную смесь, связан с полимером. Значения  $\phi_{\text{пред}}$  и  $\phi_{\min}$  приведены в Таблице 1.

**Таблица 1.** Значения предельных ( $\phi_{\text{пред}}$ ) и минимальных ( $\phi_{\min}$ ) составов растворимых комплексов в водно-солевых растворах.

ПАВ	Поддерживающий электролит, 0.05 моль/л	ПЭВП <sub>1000</sub> -АлкС		ПЭВП <sub>2000</sub> -АлкС	
		$\phi_{\text{пред}}=Z_{\text{пред}}$	$\phi_{\min}=Z_{\min}^*$	$\phi_{\text{пред}}=Z_{\text{пред}}$	$\phi_{\min}=Z_{\min}^*$
ДДС	NaF	0.5	**	0.5	**
	NaCl	0.5	0.5	0.5	0.35
	NaBr	0.45	-	0.45	-
	NaJ	н/о	-	н/о	-
ТДС	NaF	0.45	0.45	0.45	0.35
	NaCl	н/о	-	0.35	0.35
	NaBr	н/о	-	0.2	-
	NaJ	н/о	-	н/о	-

\* по данным скоростной седиментации; \*\* не определен из-за плохого разрешения пиков; н/о – растворимые комплексы не образуются.

Видно, что для системы ПЭВП<sub>1000</sub>-ДДС минимальный состав комплексов совпадает с предельным составом растворимых комплексов и в 0.05 моль/л NaCl составляет  $\phi_{\min} \approx Z_{\min} = Z_{\text{пред}} = 0.5$ . Для ПЭВП большей степени полимеризации (ПЭВП<sub>2000</sub>)  $\phi_{\min}$  оказывается меньше и составляет  $\phi_{\min} \approx Z_{\min} \approx 0.35$ , что хорошо согласуется с представлениями о том, что  $n_{\min}$  не зависит от степени полимеризации полиэлектролита ( $\phi_{\min} = n_{\min}/P_w$ ). Принимая во внимание, что весь ПАВ связан с полимером, при  $Z_{\min} < Z < Z_{\text{пред}}$  состав комплексов ПЭВП<sub>2000</sub>-АлкС совпадает с составом реакционной смеси  $Z$ . При  $Z > Z_{\text{пред}}$  в системе ПЭВП-ДДС наблюдается второе диспропорционирование, в результате которого в осадок выделяется комплекс примерно в два раза обогащенный ионами ПАВ по сравнению с комплексом состава  $\phi_{\text{пред}}$ , остающимся в растворе.

## 1.2. Надмолекулярная структура КПЭП в растворе

Растворимые комплексы ПЭВП-ДДС при  $Z < Z_{\text{пред}}$  были детально исследованы методами динамического и статического лазерного светорассеяния. На рис. 4 приведены гистограммы распределения частиц по размерам, восстановленные из автокорреляционных функций флуктуаций интенсивности рассеянного света для растворов свободных ПЭВП<sub>1000</sub>, ПЭВП<sub>2000</sub>, а также для комплексов различного состава на их основе. Видно, что для системы ПЭВП<sub>2000</sub>-ДДС размеры комплексов минимального состава ( $\varphi_{\text{мин}}=0.35$ ) и состава  $\varphi=0.4$  практически совпадают с размерами исходного полиэлектrolита.

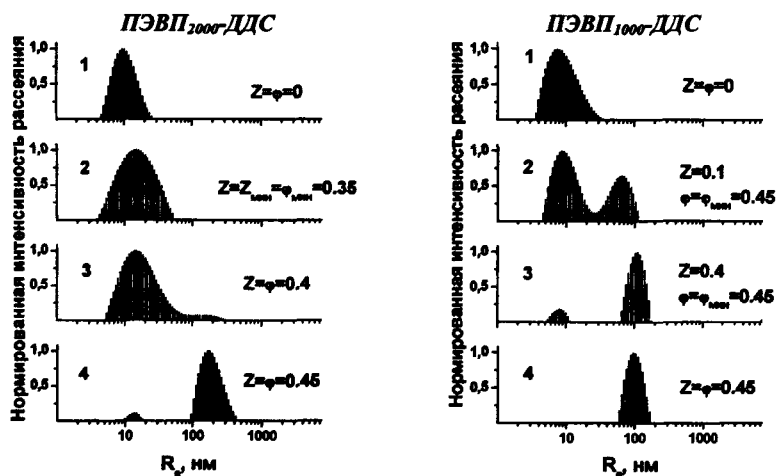


Рис. 4. Распределения частиц по размерам комплексов ПЭВП-ДДС различных составов. 1-3 - [ПЭВП]=0.02 о-моль/л, 4 - [ПЭВП]=0.005 о-моль/л. [NaBr]=0.05 моль/л,  $T=20^\circ\text{C}$ .

Средневесовая молекулярная масса комплекса ПЭВП<sub>2000</sub>-ДДС, определенная методом статического светорассеяния по уравнению Дебая при  $\varphi=Z=0.4$ , составила  $7 \cdot 10^5$  г/моль, что свидетельствует о том, что частица такого комплекса включает только одну макромолекулу полиэлектrolита и около 900 ионов ПАВ. Гидрофобизация комплексов при увеличении их состава приводит к формированию агрегатов. Так, рост содержания ПАВ в частице комплекса ПЭВП<sub>2000</sub>-ДДС до  $\varphi=0.45$  приводит к увеличению эффективного размера частиц КПЭП примерно в 10 раз (от  $R_g=12$  нм до  $R_g \approx 100$  нм, где  $R_g$  – радиус эквивалентной гидродинамической сферы) (рис. 4). Для образца с меньшей степенью

полимеризации (ПЭВП<sub>1000</sub>) возможно образование растворимых комплексов только одного состава  $\phi_{\text{мин}}=0.45$ . В этом случае наличие агрегированных частиц КПЭП наблюдается при любых составах смеси, даже при  $Z=0.1$ , т.е. в условиях, когда комплекс состава  $\phi_{\text{мин}}=0.45$  сосуществует со свободным полиэлектролитом (рис. 4). Значение средневесовой молекулярной массы комплексов ПЭВП<sub>1000</sub>-ДДС, определенное методом светорассеяния с помощью двойной экстраполяции Зимма при  $Z=0.45$ , составляет  $M_w = 1.2 \cdot 10^7$  г/моль, т.е. почти на 2 порядка превышает молекулярную массу свободного поликатиона. Расчеты показывают, что в каждую частицу такого комплекса включено примерно 40 полимерных цепей и около 20000 ионов ПАВ. Полученный результат свидетельствует о формировании сильно ассоциированных частиц КПЭП.

Гидрофобизация комплексов за счет увеличения длины алкильного фрагмента ПАВ также способствует агрегации частиц: на диаграммах распределений частиц по размерам комплексов ПЭВП<sub>2000</sub>-ТДС во всем диапазоне составов реакционной смеси, где комплексы сохраняют свою растворимость, видна лишь одна мода, соответствующая частицам с эффективным радиусом около 120 нм (рис. 5).

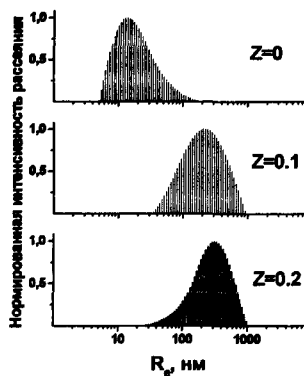


Рис. 5. Распределения частиц по размерам для ПЭВП<sub>2000</sub> и для комплексов ПЭВП<sub>2000</sub>-ТДС при различных составах смеси.  $[\text{ПЭВП}]=0.01$  моль/л,  $[\text{NaBr}]=0.05$  моль/л,  $T=20^\circ\text{C}$ .

Напротив, даже незначительная гидрофилизация комплексов за счет уменьшения степени связывания ПЭВП с противоионами, происходящая при замене NaBr на NaF, приводит к полной дезагрегации частиц комплексов, образованных ПЭВП<sub>1000</sub>. Об этом свидетельствует уменьшение эффективных размеров частиц комплексов от  $R_e \approx 100$  нм до  $R_e \approx 10$  нм (рис. 6).

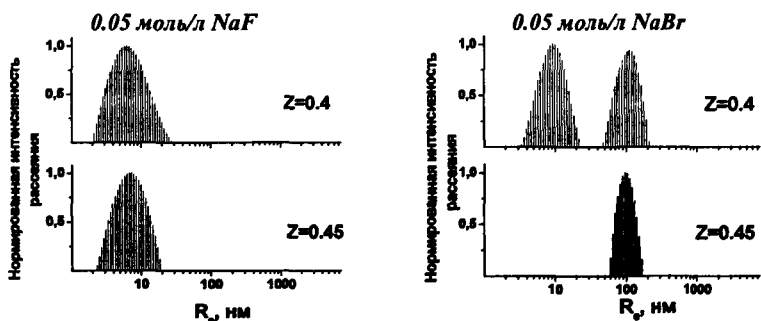


Рис. 6. Распределения частиц по размерам для комплексов ПЭВП<sub>1000</sub>-ДДС в присутствии NaF и NaBr для различных составов смеси. [ПЭВП]=0.005 м-моль/л, T=20°C.

### 1.3. Влияние температуры на строение и свойства комплексов ПЭВП-ДДС

Варьирование температуры, приводящее, как известно, к изменению вклада гидрофобных взаимодействий в свободную энергию смешения амфифильных соединений с водной средой, критическим образом влияет на строение КПЭП в растворе. На рис. 7 в качестве примера приведены распределения частиц по размерам для комплексов ПЭВП<sub>1000</sub>-ДДС ( $\phi=Z_{\text{пред}}=0.45$ ) при разных температурах. Видно, что уменьшение температуры приводит к постепенному переходу частиц КПЭП из агрегированного ( $R_g=100$  нм) в неагрегированное ( $R_g=12$  нм) состояние. Значение средневесовой молекулярной массы комплекса ПЭВП<sub>1000</sub>-ДДС при 10°C, равное  $3.6 \cdot 10^5$  г/моль показывает, что в этих условиях частица комплекса включает 1 макромолекулу и около 600 ионов ПАВ. Это означает, что снижение температуры приводит к полной дезагрегации частиц КПЭП до молекулярно-дисперсного состояния.

Увеличение температуры, напротив, приводит к обратной агрегации частиц комплексов ПЭВП-ДДС. На рис. 8 в качестве примера приведены распределения частиц по размерам для системы ПЭВП<sub>2000</sub>-ДДС,  $\phi=Z=0.4$ . Следует особо подчеркнуть, что наблюдаемые изменения надмолекулярной организации комплексов при изменении температуры являются обратимыми. Более того, агрегация (или соответственно дезагрегация) комплексов не сопровождается изменением их состава, т.к. в интервале от 3°C до 40°C ни минимальный состав комплексов, ни значения ККА не изменяются.

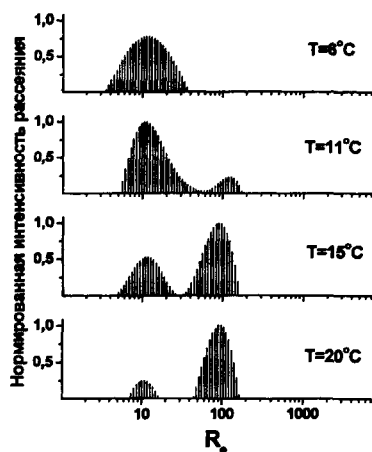


Рис. 7. Распределения частиц по размерам для комплексов ПЭВП<sub>1000</sub>-ДДС при различной температуре.  $\varphi=Z_{пред}=0.45$ ,  $[ПЭВП]=0.0025$  о-моль/л,  $[NaBr]=0.05$  моль/л

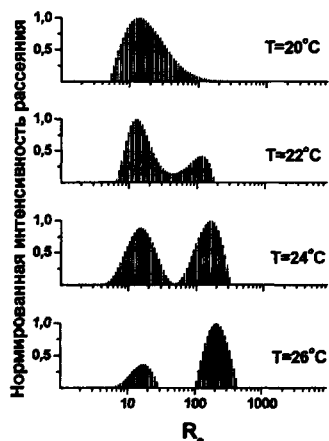


Рис. 8. Распределения частиц по размерам для комплексов ПЭВП<sub>2000</sub>-ДДС при различной температуре.  $\varphi=Z=0.4$ ,  $[ПЭВП]=0.02$  о-моль/л,  $[NaBr]=0.05$  моль/л.

Фазовое разделение в растворах комплексов ПЭВП-ДДС наблюдается при повышении температуры растворов примерно на 10°C выше температуры начала агрегации. Данные элементного анализа (Таблица 2) показывают, что фазовое разделение при повышении температуры не сопровождается столь же значительными изменениями состава комплекса, как это наблюдается в случае фазового разделения с ростом состава реакционной смеси. Действительно, для комплексов ПЭВП<sub>1000</sub>-ДДС состав комплекса в разбавленной фазе ( $\varphi=0.45$ ) совпадает с составом комплекса в концентрированной фазе ( $\varphi=0.47$ ), а для комплексов на основе ПЭВП<sub>2000</sub> они также отличаются незначительно (0.4 и 0.47 соответственно). Как уже было показано ранее, фазовое разделение с ростом состава реакционной смеси сопровождается диспорпорционированием, в результате которого содержание ПАВ в нерастворимых комплексах, примерно в 2 раза превышает содержание ПАВ в частицах комплекса, находящегося в разбавленной фазе.

Таблица 2. Данные элементного анализа осадков комплексов, полученных при  $Z=0.4$ ,  $T=60^\circ\text{C}$

Комплекс	S, %	N, %	$\varphi=S/N$
ПЭВП <sub>1000</sub> -ДДС	4.70	4.36	0.47
ПЭВП <sub>2000</sub> -ДДС	4.74	4.40	0.47

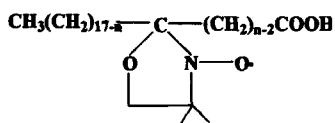
Таким образом, в работе на примере комплексов, образованных поли-N-этил-4-винилпиридинием и алкилсульфатами, показано определяющее влияние гидрофильно-гидрофобного баланса частиц КПЭП на область существования растворимых комплексов и их надмолекулярную организацию в водно-солевых растворах. Гидрофобизация частиц комплекса при увеличении содержания ПАВ в частицах комплекса или при уменьшении длины алкильного фрагмента ПАВ приводят к агрегации частиц комплексов в растворе. Напротив, увеличение лиофилизирующей способности полиэлектролита путем замены противоионов поликатиона приводит к дезагрегации частиц ПЭВП-АлкС до молекулярно-дисперсного состояния. Более того, увеличение температуры, приводящее к росту вклада гидрофобных взаимодействий в свободную энергию смешения амфифильных комплексов с водной средой, вызывает обратимую агрегацию частиц КПЭП в растворе.

#### ***1.4. Локальная динамика и структура комплексов поли-N-этил-4-винилпиридиния с додецилсульфатом***

КПЭП являются самоорганизующимися системами, в которых прослеживается влияние как ионов ПАВ на конформацию цепи полиэлектролита, так и влияние полиэлектролита на морфологию и числа агрегации мицелл. Как показано выше, система ПЭВП-ДДС подвержена радикальным надмолекулярным перестройкам при изменении температуры, лиофилизирующей способности цепи ПЭВП и пр. Для понимания взаимосвязи перестройки надмолекулярной организации КПЭП с сопровождающими их изменениями локальной структуры и динамики, комплексы ПЭВП-ДДС исследованы методами спиновой метки и спинового зонда.

##### **1.4.1. Локальная динамика ионов ПАВ в мицеллах КПЭП**

В работе использован ряд зондов различного химического строения, в частности, производные доксилстеариновых кислот с различным расположением нитроксильного радикала, структурные формулы которых приведены ниже:



$n=5$  (5ДСК);  $n=16$  (16ДСК)

В Таблице 3 в качестве примера приведены времена корреляции вращения ( $\tau$ ), параметры упорядоченности ( $S$ ) и константы изотропного сверхтонкого взаимодействия ( $a'_N$ ) зондов 5ДСК и 16ДСК в растворах ДДС различной концентрации, а также в мицеллах как растворимых, так и нерастворимых комплексов ПЭВП-ДДС.

*Таблица 3. Времена корреляции вращения ( $\tau$ ), параметры упорядоченности ( $S$ ) и константы изотропного сверхтонкого взаимодействия ( $a'_N$ ) стиновых зондов в мицеллярных растворах ДДС и в комплексах ПЭВП-ДДС.*

	5ДСК			16ДСК		
	$\tau$ , нс	$a'_N$ , Гс	$S$	$\tau$ , нс	$a'_N$ , Гс	$S$
вода		15.9			15.9	
изопропанол		14.8			14.8	
гексан		14.0			14.3	
0.03 моль/л ДДС	0.53	15.2	0.02	0.21	15.3	0
0.4 моль/л ДДС	0.76	15.2	0.11	0.33	15.3	0
5 моль/л ДДС	1.3	15.2	0.29	0.42	15.1	0.02
Растворимые* КПЭП, $P_w=1000$	2.7	15.2	0.6	0.87	14.4	0.1
Нерастворимые** КПЭП, $P_w=1000$	2.7	15.2	0.6	0.87	14.4	0.1
Растворимые* КПЭП, $P_w=2000$	2.7	15.2	0.6	0.87	14.4	0.1
Нерастворимые** КПЭП, $P_w=2000$	2.7	15.2	0.6	0.87	14.4	0.1

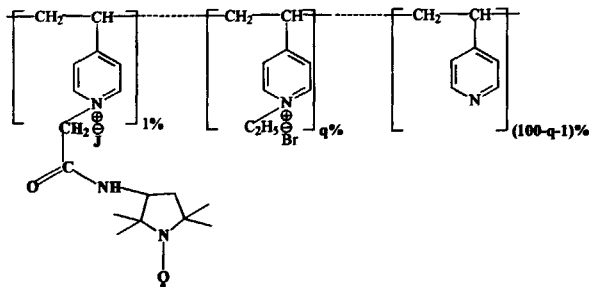
\* растворимые комплексы при  $Z=0.1-0.45$ ,  $[ПЭВП]=0.02$  моль/л,  $[NaBr]=0.05$  моль/л,  $T=20^\circ\text{C}$ . \*\* нерастворимые комплексы при составе смеси  $Z=0.85$ .

Значения  $a'_N$  (определяются полярностью микроокружения зонда) свидетельствуют о том, что использованные зонды локализуются в различных областях мицелл КПЭП. При этом, вне зависимости от места локализации зонда и его строения, образование комплексов приводит к существенному увеличению времен корреляции вращения всех использованных зондов. Это означает, что локальная молекулярная подвижность ионов ПАВ в мицеллах КПЭП существенно меньше, чем в сферических (0.03 моль/л), цилиндрических (0.4 моль/л) и даже ламелярных (5 моль/л) структурах свободного ДДС. Более того, увеличение времен корреляции вращения всех зондов, вне зависимости от места их локализации, указывает на то, что изменения локальной структуры и динамики мицеллярной фазы при образовании КПЭП затрагивают различные участки мицелл ПАВ.

Установлено, что времена корреляции вращения и параметры упорядоченности всех использованных в работе зондов не зависят ни от фазового состояния КПЭП, ни от их надмолекулярной организации в растворе. Принимая во внимание, что образование ламелей в нерастворимых комплексах ПЭВП-ПАВ в работе было доказано методом малоуглового рентгеновского рассеяния, приведенные данные позволяют предположить, что формирование фрагментов ламелярных структур происходит уже на стадии образования растворимых комплексов ПЭВП-ПАВ, а увеличение содержания ПАВ в частицах комплексов (вплоть до образования нерастворимых КПЭП) приводит лишь к увеличению размеров («прорастанию») ламелей. Заметим, что определенные в работе значения минимальных чисел агрегации ионов ПАВ (около 600) не противоречат такому заключению.

#### 1.4.2. Сегментальная подвижность полиэлектролита

Изучение влияния образования и строения КПЭП на сегментальную подвижность полимера было проведено с использованием синтезированного нами спин-меченного полимера (ПЭВП\*) следующего строения:



где  $q$  – степень кватернизации ПЭВП,  $q=83\pm 5\%$ .

На рис. 9 в качестве примера приведены экспериментальные и теоретические ЭПР спектры ПЭВП\*<sub>1000</sub> в растворе и в комплексах с ДДС, которые полностью совпадают с соответствующими экспериментальными спектрами для системы ПЭВП\*<sub>2000</sub>-ДДС. Установлено, что спектры ЭПР всех растворимых комплексов ( $Z \leq 0.45$ ) являются суперпозицией двух спектров: спектра «свободного» полимера в растворе (рис. 9, спектр 1) с  $\tau_{\text{segm}}(1)=9.7$  нс и спектра полимера в стехиометричном нерастворимом КПЭП (рис. 9, спектр 4) с  $\tau_{\text{segm}}(2)=25$  нс (здесь  $\tau_{\text{segm}}$  – время



корреляции вращения спиновой метки вместе с сегментом макромолекулы). Увеличение содержания ДДС в реакционной смеси сопровождается ростом доли звеньев макромолекулы с ограниченной сегментальной подвижностью (с  $\tau_{\text{зсепт}}=25$  нс).

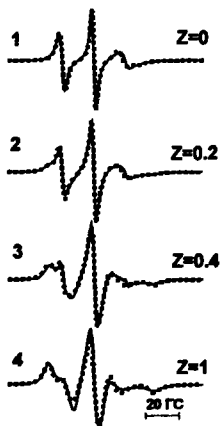


Рис. 9. Экспериментальные (сплошная линия) и теоретические (пунктир) спектры ПЭВП\* $_{1000}$  в комплексах ПЭВП\* $_{1000}$ -ДДС при различных составах смеси.  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaBr}]=0.05$  моль/л,  $[\text{ПЭВП}]=0.02$  о-моль/л.

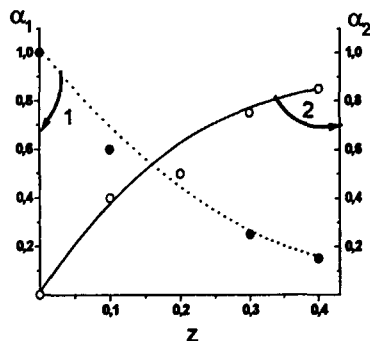


Рис. 10. Зависимость доли звеньев с  $\tau_1=9.7$  нс ( $\alpha_1$ ) и доли звеньев с  $\tau_2=25$  нс ( $\alpha_2$ ) от состава смеси ПЭВП\* $_{1000}$ -ДДС.  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaBr}]=0.05$  моль/л,  $[\text{ПЭВП}]=0.02$  о-моль/л.

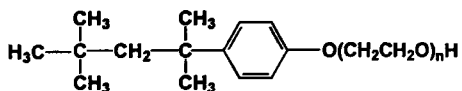
Однако, как видно из данных, приведенных на рис. 10, доля звеньев с ограниченной сегментальной подвижностью приблизительно в два раза больше доли звеньев, образовавших солевые связи с ионами ПАВ (максимальная доля звеньев полиэлектролита, образующих солевые связи с ПАВ, равна составу комплекса, ф). Показано, что данный эффект не связан с преимущественным связыванием ионов ПАВ вблизи метки. Можно предположить, что формирование комплексов ПЭВП-ДДС сопровождается образованием заметного количества «небольших» петель, и сегментальная подвижность звеньев ПЭВП, включенных в такие петли, оказывается ограниченной и близкой по величине к сегментальной подвижности звеньев, связанных с ионами ПАВ солевыми связями.

Таким образом, образование комплексов ПЭВП-ДДС приводит к значительному уменьшению сегментальной подвижности полимера и локальной молекулярной подвижности ионов ПАВ по сравнению со «свободным» полимером и мицеллами ПАВ в растворе соответственно. При этом, тот факт, что локальная

структура и динамика мицеллярной фазы комплексов не зависят от строения комплексов в растворе (агрегированные или молекулярно-дисперсные), указывает на то, что корреляции между локальной динамикой КПЭП и их надмолекулярной структурой в растворе не обнаруживается.

## 2. Влияние добавок органических соединений на строение и свойства комплексов ПЭВП-ДДС

Во второй главе обсуждения результатов на примере неионогенного ПАВ Тритона X100 ( $T_{X100}$ ) и бутанола рассмотрено влияние органических соединений на образование, надмолекулярную организацию и локальную динамику комплексов ПЭВП-ДДС.



Тритон X100,  $n \approx 9-10$

### 2.1. Особенности образования и строения комплексов ПЭВП-ДДС в присутствии Тритона X100

Установлено, что введение Тритона X100 до соотношения  $[T_{X100}]/[ДДС] \leq 1$  не влияет на область существования растворимых комплексов ПЭВП-ДДС: величина  $Z_{пред}$  остается равной 0.45, как для ПЭВП<sub>1000</sub>, так и для ПЭВП<sub>2000</sub>. Кроме того, как было показано в нашей работе, в условиях эксперимента ( $[T_{X100}]/[ДДС] \leq 1$ ) Тритон X100 практически полностью встраивается в мицеллы растворимых и нерастворимых комплексов ПЭВП-ДДС.

Исследование тройных комплексов ПЭВП-ДДС- $T_{X100}$  при  $Z < Z_{пред}$  методом светорассеяния показало, что введение Тритона X100 оказывает катастрофическое влияние на размеры частиц КПЭП. На рис. 11 в качестве примера приведены диаграммы распределений частиц по размерам, полученные для комплексов ПЭВП<sub>1000</sub>-ДДС при соотношении  $[T_{X100}]/[ДДС] = 1/2$  и  $1/1$ . Видно, что встраивание Тритона X100 в мицеллы комплексов приводит к уменьшению размеров частиц от  $R_g \approx 100$  нм до  $R_g \approx 12$  нм. По данным статического светорассеяния молекулярная масса комплексов, образованных ПЭВП<sub>1000</sub> и смешанными мицеллами при соотношении  $[T_{X100}]/[ДДС] = 1/2$ , составляет  $5 \cdot 10^5$  г/моль ( $Z = 0.45$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ). Расчеты показывают, что частица такого комплекса включает 1 молекулу полиэлектролита, примерно 500 ионов ДДС и 250 молекул Тритона X100, в то время как в тех же

условиях, но в отсутствие Тритона X100 частицы комплекса включают около 40 молекул полиэлектролита и около 20000 ионов ДДС.

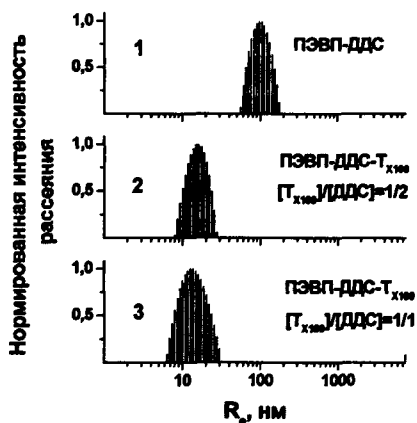


Рис. 11. Распределения частиц по размерам для системы ПЭВП<sub>1000</sub>-ДДС в отсутствие и в присутствии Тритона X100.

1 – [ПЭВП]=0.005 моль/л;  
2, 3 – [ПЭВП]=0.02 моль/л.  
Z=0.45, [NaBr]=0.05 моль/л, T=20°C.

Полученные данные однозначно указывают на то, что введение Тритона X100 в реакционную смесь и его встраивание в мицеллярную фазу комплексов приводит к дезагрегации частиц КПЭП до молекулярно-дисперсного состояния. Следует отметить, что полученные результаты не зависят от способа введения Тритона X100 в систему (был ли он добавлен к готовому комплексу ПЭВП-ДДС или был введен в виде смешанных мицелл ДДС-Т<sub>X100</sub>). Мы полагаем, что гидрофобные фрагменты амфифильных молекул Тритона X100 встраиваются в мицеллы комплексов, в то время как оксиэтиленовые фрагменты располагаются на поверхности мицелл, лиофилизируя поверхность частиц КПЭП и приводя к дезагрегации (или препятствуя агрегации) частиц комплексов.

## 2.2. Особенности образования и строения комплексов ПЭВП-ДДС в присутствии бутанола

Бутанол относится к амфифильным органическим соединениям, ограниченно смешивающимся с водой (примерно до 7 вес. %), и способен встраиваться в мицеллы ПАВ. Нами было обнаружено, что введение бутанола в систему приводит к сужению области существования растворимых комплексов ПЭВП-ДДС. На рис.12 в качестве примера приведены кривые осаждения ПЭВП<sub>2000</sub> раствором ДДС в присутствии различных количеств бутанола. Видно, что введение бутанола в

реакционную смесь вызывает значительное сужение области существования растворимых комплексов. Так, в присутствии 0.067 моль/л (0.5 вес.%) бутанола  $Z_{\text{пред}}$  уменьшается от 0.45 до 0.3, а при содержании бутанола 1.5 вес.% в системе ПЭВП<sub>2000</sub>-ДДС образования растворимых комплексов вообще не наблюдается.

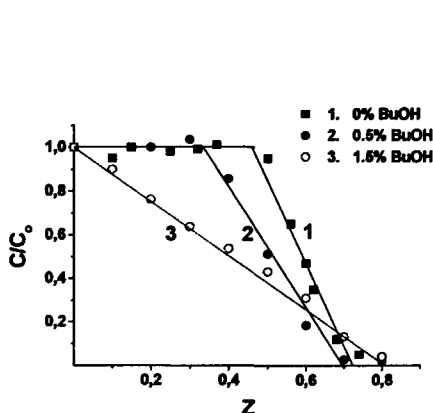


Рис. 12. Зависимости относительной концентрации ПЭВП<sub>2000</sub> в супернатанте от состава смеси в присутствии различных количеств бутанола.  $[NaBr]=0.05$  моль/л,  $[ПЭВП]=0.02$  м-моль/л,  $T=20^\circ\text{C}$ .

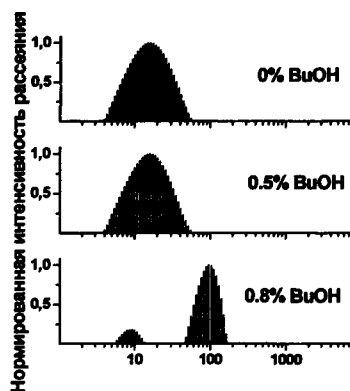


Рис. 13. Распределения частиц по размерам комплексов ПЭВП<sub>2000</sub>-ДДС в присутствии различных количеств бутанола.  $[ПЭВП]=0.02$  м-моль/л,  $Z=0.1$ ,  $[NaBr]=0.05$  моль/л,  $T=20^\circ\text{C}$ .

Более того, как видно из рис. 13, введение бутанола вызывает агрегацию частиц комплекса в растворе, о чем свидетельствует возрастание их размеров от  $R_g \approx 12$  нм до  $R_g \approx 100$  нм. Мы полагаем, что солюбилизация бутанола приводит к гидрофобизации частиц комплекса, вызывая их агрегацию и сужение области существования растворимых комплексов.

### 2.3. Влияние бутанола и Тритона X100 на локальную структуру и динамику комплексов ПЭВП-ДДС

В Таблице 5 в качестве примера приведены некоторые значения времен корреляции вращения, параметров упорядоченности и констант изотропного сверхтонкого взаимодействия для зондов 5ДСК и 16ДСК в мицеллах чистых ПАВ, растворимых и нерастворимых комплексов ПЭВП-ДДС, как в отсутствие, так и в присутствии Тритона X100 и бутанола, а также для чистого бутанола. Встраивание как Тритона X100, так и бутанола в мицеллы комплексов вызывает увеличение локальной молекулярной подвижности ионов ПАВ и уменьшение степени

упорядоченности мицелл КПЭП, о чем свидетельствуют данные, приведенные в Таблице 5, а также результаты исследования нерастворимых комплексов методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

*Таблица 5. Значения времен корреляции вращения ( $\tau$ ), параметров упорядоченности( $S$ ) и констант изотропного сверхтонкого взаимодействия ( $a_N$ ) зондов.*

Образец*	5ДСК			16ДСК		
	$\tau$ , нс	$a_N$ , Гс	$S$	$\tau$ , нс	$a_N$ , Гс	$S$
$[T_{X100}] = 0.05$ моль/л	2.4	15.1	0	0.96	14.9	0
Бутанол (чистый)	0.44	14.9	0	0.14	14.9	0
$[ДДС] = 0.01$ моль/л	0.94	15.2	0	0.37	15.3	0
$[T_{X100}]/[ДДС] = 1/1$ , $[ДДС] = 0.01$ моль/л	1.5	15.0	0	0.59	14.7	0
$[ДДС] = 0.01$ моль/л, 1.5 вес.% бутанола	0.59	15.2	0	0.26	15.1	0
$[ДДС] = 0.01$ моль/л, 3 вес.% бутанола	0.42	15.2	0	0.17	15.3	0
ПЭВП <sub>2000</sub> -ДДС, $Z=0.1-0.85$	2.7	15.2	0.6	0.87	14.4	0.1
ПЭВП <sub>2000</sub> -ДДС, $Z=0.1-0.85$	1.8	15.0	0.6	0.69	14.4	0.1
$[T_{X100}]/[ДДС] = 1/1$						
ПЭВП <sub>2000</sub> -ДДС, $Z=0.1-0.85$ 1 вес.% бутанола	2.4	15.0	0.5	0.67	14.5	0.08
ПЭВП <sub>2000</sub> -ДДС, $Z=0.85$ 3 вес.% бутанола	1.5	15.0	0.5	0.45	14.5	0

\* - Все измерения, за исключением чистого бутанола, проведены в присутствии 0.05 моль/л NaBr.

Полученные данные показывают, что, несмотря на столь различное влияние солюбилизаторов на надмолекулярную структуру комплексов в растворе, на уровне локального порядка эффекты спирта и Тритона X100 оказываются очень близкими. Более того, изучение влияния солюбилизаторов на сегментальную подвижность спин-меченного ПЭВП показало, что поликатион «не чувствует» органических добавок: сегментальная подвижность полимера не меняется ни в присутствии спирта, ни в присутствии Тритона X100.

Следует заметить, что в отсутствие поликатиона бутанол и Тритон X100 оказывают противоположное действие на мицеллы ПАВ в растворе: бутанол увеличивает, а Тритон X100 уменьшает локальную молекулярную подвижность ионов ДДС в индивидуальных мицеллах. По-видимому, такое влияние Тритона X100 обусловлено образованием на поверхности мицелл опушки из оксизтиленовых звеньев Тритона X100.

Таким образом, полученные результаты показывают, что солюбилизация органических соединений, в частности спиртов и неионогенных ПАВ, может

рассматриваться как принципиально новый подход для направленного изменения строения и свойств комплексов ПЭ-ПАВ. Так, введение бутанола вызывает агрегацию частиц КПЭП и сужение области существования растворимых комплексов. Введение неионогенного ПАВ Тритона X100 приводит к полной дезагрегации частиц комплексов до молекулярно-дисперсного состояния. При этом, изменения надмолекулярной организации комплексов в растворе при введении, как бутанола, так и Тритона X100 сопровождается увеличением локальной молекулярной подвижности ионов ПАВ в мицеллах КПЭП.

## ВЫВОДЫ

1. Исследование образования и надмолекулярной структуры комплексов поли-N-этил-4-винилпиридиния с алкилсульфатами в водно-солевых средах показало, что строение и свойства комплексов определяются их гидрофильно-гидрофобным балансом. Установлено, что гидрофобизация частиц комплексов при увеличении длины алкильного фрагмента ПАВ или степени связывания противоионов с макромолекулой приводит к сужению области существования растворимых комплексов и вызывает агрегацию частиц комплексов в растворе.
2. Впервые показано, что повышение температуры вызывает обратимую агрегацию частиц комплексов. Также впервые установлено, что при фазовом разделении, наблюдающемся в растворах комплексов при повышении температуры, составы комплексов в сосуществующих фазах практически совпадают.
3. На примере бутанола и Тритона X100 показано, что влияние органических соединений на строение и свойства комплексов зависит от химической природы вводимого соединения. Установлено, что сольбилизация бутанола приводит к сужению области существования растворимых комплексов и вызывает агрегацию частиц комплексов в растворе, в то время как введение Тритона X100 вызывает их дезагрегацию.
4. Изучение локальной структуры и динамики комплексов поли-N-этил-4-винилпиридиния с додецилсульфатом показало, что образование комплексов приводит к существенному ограничению локальной молекулярной подвижности ионов ПАВ и сегментальной подвижности полимера.

Установлено, что локальная динамика комплексов не зависит от их состава, фазового состояния и надмолекулярной структуры в растворе. Введение органических добавок (бутанола и Тритона X100) приводит к увеличению локальной молекулярной подвижности ионов ПАВ в мицеллах комплексов и уменьшению степени их упорядоченности.

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам ИХФ РАН Александру Моисеевичу Вассерману, Михаилу Викторовичу Мотякину, Исраилу Исмаиловичу Алиеву, а также сотруднику кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Сергею Борисовичу Зезину за огромную помощь в работе.

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

1. М.В. Отдельнова, Ю.А. Захарова, Е.М. Ивлева, В.А. Касаикин, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов. Степень полимеризации поли-N-этил-4-винилпиридиния критическим образом влияет на молекулярную организацию его комплексов с додецилсульфатом в водном растворе. // ДАН. 2002. Т.387. №1. с. 65-68.
2. Ю.А. Захарова, М.В. Отдельнова, И.И. Алиев, А.М. Вассерман, В.А. Касаикин. Влияние фазовых переходов в растворах комплексов ионогенных ПАВ с противоположно заряженными полиэлектролитами на молекулярную подвижность ионов ПАВ во внутрикомплексных мицеллах. // Коллоидный журнал. 2002. Т.64. №2. с. 170-175.
3. М.В. Отдельнова, Ю.А. Захарова, Е.М. Ивлева, В.А. Касаикин, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов. Молекулярная организация комплексов, образованных поли-N-этил-4-винилпиридиний бромидом и додецилсульфатом натрия. // Высокомолекулярные соедин. А. 2003. Т.45. №9. с. 1524-1532.
4. М.В. Отдельнова, Ю.А. Захарова, И.И. Алиев, М.В. Мотякин, В.П. Тимофеев, А.М. Вассерман, В.А. Касаикин. Исследование комплексов поли-N-этил-4-винилпиридиний бромида с додецилсульфатом натрия методом спиновой метки и спинового зонда. // Структура и динамика молекулярных систем. 2003. вып. 10. ч. 2. с.120-124.
5. M.V. Otdelnova, E.M. Ivleva, I.I. Aliev, M.V. Motyakin, A.M. Wasserman, J.A. Zahkharova. Formation, Supramolecular Organization and Local Dynamic of Poly(N-ethyl-4-vinilpyridinium bromide) – Sodium Dodecyl Sulfate Complexes. //

Proceedings of IUPAC World Polymer Congress MACRO 2004, 40<sup>th</sup> International Symposium on Macromolecules, Paris – France, July 4 – 9, 2004 // e-polymers. [www.e-polymers.org](http://www.e-polymers.org) .

6. А.М. Вассерман, М.В. Отдельнова, Ю.А. Захарова, И.И. Алиев, М.В. Мотякин, В.П. Тимофеев, В.А. Касаикин. ЭПР-спектроскопия комплексов поли-N-этил-4-винилпиридиний бромида с додецилсульфатом натрия. // Химическая физика. 2005. т.24. №3. с.29-34.
7. М.В. Отдельнова, Е.А. Литманович, Ю.А. Захарова, В.А. Касаикин. Исследование комплексов поли-N-этил-4-винилпиридиний бромида с додецилсульфатом натрия. // 3-я международная конференция «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». С.-Петербург. 2001. авторефераты докладов. с.372-373.
8. M.V. Otdelnova, E.M. Ivleva, J.A. Zahkharova, V.A. Kasaikin. Poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium bromide) and sodium dodecylsulphate complexes. // 4<sup>th</sup> International Symposium (under the Sponsorship of IUPAC) "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". St. Petersburg. June 3-7, 2002. Book of Abstracts. p.199.
9. M.V. Otdelnova. Complexes of poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium bromide) and sodium dodecylsulfate. // 4-th International Symposia on Polyelectrolytes "Polyelectrolytes 2002". Lund (Sweden). June 15-19, 2002. Book of abstracts. p.718.
10. M.V. Otdelnova, E.M. Ivleva, J.A. Zahkharova, I.I. Aliev, A.M. Wasserman. Molecular organization and local structure of poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium) - dodecyl sulfate complexes. // Europolymer congress, Stockholm, Sweden, 23-27 June 2003, Book of abstract.
11. M.V. Otdelnova, J.A. Zahkharova, I.I. Aliev, M.V. Motyakin, A.M. Wasserman. Supramolecular Reorganizations of Polyelectrolyte-Surfactant Complexes as a Result of Organic Additives Solubilization. // Abstracts of 8-th International Symposium on Polymer for Advanced Technologies. Budapest – Hungary. September 13-16, 2005. p.136.
12. M. Otdelnova, J. Zahkharova. Supramolecular reorganizations of poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium) – dodecylsulfate nanocomplexes. // Abstracts of European Polymer Congress. Moscow – Russia. June 27 – July 1, 2005. p.230.









05 - 20916

РНБ Русский фонд

2006-4  
18500

Подписано в печать 16 ноября 2005 г.

Заказ 513. Формат 60 x 90/16.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в салоне оперативной печати ПКФ.

Москва, Садовая-Черногрозская, 3Б.