

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

И.А. Грицкова, профессор, Е.Н. Левшенко, аспирант, Е.Р. Мансурова, студент, И.В. Хачатурян, научный сотрудник, Н.И. Прокопов, профессор,

**Г.А. Симакова, профессор, *В.М. Копылов, профессор
кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

**кафедра коллоидной химии им. С.С. Воюцкого МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

***ГНИИХТЭОС*

e-mail: lenucik20@rambler.ru

Проведено сравнение свойств полимерных суспензий, полученных с использованием кремнийорганических ПАВ различного строения. Полученные полимерные суспензии характеризуются узким распределением по размерам и содержат на своей поверхности функциональные группы.

Ключевые слова: полимеризация, мономер, кремнийорганические поверхностно-активные вещества, распределение частиц по диаметрам.

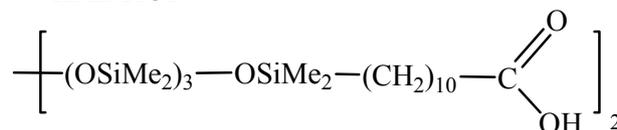
Проблема синтеза полимерных суспензий с частицами разного диаметра и узким распределением по размерам весьма актуальна, поскольку область их применения чрезвычайно широка.

Особый интерес представляют полимерные суспензии для биологии и медицины [1], где частицы суспензии могут быть использованы в качестве носителей белка. В этом случае полимерные частицы должны характеризоваться узким распределением по размерам, быть устойчивыми в физиологических растворах, в которых осуществляются иммунологические реакции, и содержать на своей поверхности функциональные группы, которые могут быть ковалентно связаны с соответствующими группами молекул белка [2].

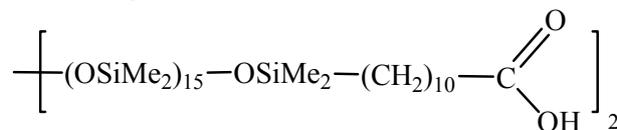
Известно [3], что такие суспензии получают в присутствии ПАВ, нерастворимых в воде, но обеспечивающих образование прочного межфазного слоя на поверхности полимерно-мономерных частиц (ПМЧ). Среди таких ПАВ наиболее интересны те, которые содержат функциональные группы (–COOH, –CONH₂, –OH, –NH₂ и др.). Частицы полимерных суспензий, полученные в их присутствии, содержат на поверхности функциональные группы, необходимые для ковалентного связывания с функциональными группами молекул белка.

В данной работе рассмотрена возможность использования в качестве карбоксилсодержащего ПАВ кремнийорганических соединений следующего строения:

ПАВ КС1



и ПАВ КС2



где Me = –CH₃–

Экспериментальная часть

Реагенты

Стирол – технический продукт, очищали от стабилизатора 5% водным раствором едкого натра, промывали водой до нейтральной реакции, сушили прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме; d_4^{20} 0.906 г/см³, n_d^{20} 1.5450;

Персульфат калия (K₂S₂O₈) – применяли марки «хч» без дополнительной очистки, содержание активного вещества составляет 99.9%;

ПАВ КС1: % COOH_{практ} = 9.82%; η^{25} = 110 сСт;

ПАВ КС2: % COOH_{практ} = 3.60%; η^{25} = 132 сСт;

Дисперсионная среда – вода-бидистиллят.

Методы исследования

Межфазное натяжение измеряли методом сталогмометрии.

Размеры частиц полимерных суспензий определяли методом электронной сканирующей микроскопии на приборе «S-570» фирмы HITACHI.

Определение устойчивости частиц полимерных суспензий в растворах электролита проводили методом титрования. Концентрацию электролита изменяли в диапазоне значений от 0.1 до 0.25 М.

Обсуждение результатов

Исследования были начаты с изучения коллоидно-химических свойств кремний-органических ПАВ.

Как видно из приведенных формул, данные соединения имеют дифильное строение и можно предположить, что они способны понижать межфазное натяжение [4]. Они хорошо растворимы в стироле и толуоле и практически нерастворимы в воде, поэтому их растворяли в углеводородной фазе. Изотермы межфазного натяжения на границе толуольный раствор ПАВ / вода представлены на

рис. 1. Из рисунка видно, что минимальное значение межфазного натяжения на указанной границе достигается при использовании КС1 и равно ~ 19 мДж/м². КС2 понижает значение межфазного натяжения только до величины 28 мДж/м². Для сравнения на данном рисунке приведена изотерма, показывающая изменение межфазного натяжения на данной границе в присутствии α -(карбоксиэтил)- ω -(триметилсилокси)полидиметилсилоксана (ПДС).

Адсорбционные характеристики данных соединений приведены в табл. 1. Видно, что наибольшей поверхностной активностью по сравнению с ПДС обладает КС1. Величина поверхностной активности составляет для него 6.6 мН·м²/моль. Значение G для КС2 несколько ниже и составляет 5.6 мН·м²/моль, а величина G для ПДС практически в 2 раза ниже.

Таблица 1. Коллоидно-химические свойства ПАВ.

ПАВ	$\sigma_{1,2}$, мДж/м ²	G , мН·м ² /моль	$\Gamma_{\text{макс}} \cdot 10^6$, моль/м ²	S_0 , Å ²	$\delta \cdot 10^9$, м
ПДС	23	3.6	1.07	155	8.2
КС1	19.8	6.6	2.6	64	8.2
КС2	28.1	5.6	2.2	75	8.8

По изотермам межфазного натяжения с использованием уравнения Гиббса были рассчитаны предельные величины адсорбции, которые различаются незначительно и составляют для КС1 и КС2 $2.6 \cdot 10^{-6}$ и $2.2 \cdot 10^{-6}$ моль/м², соответственно. Рассчитаны минимальные площади, занимаемые этими ПАВ в насыщенном адсорбционном слое.

Величина площади для ПДС составляет 155 Å². Величины S_0 для КС1 и КС2 несколько ниже и составляют для КС1 ~ 64 Å², для КС2 ~ 75 Å², что подтверждает влияние углеводородной части. Эти значения обусловлены наличием двух полярных групп на межфазной границе, что соответствует строению молекул.

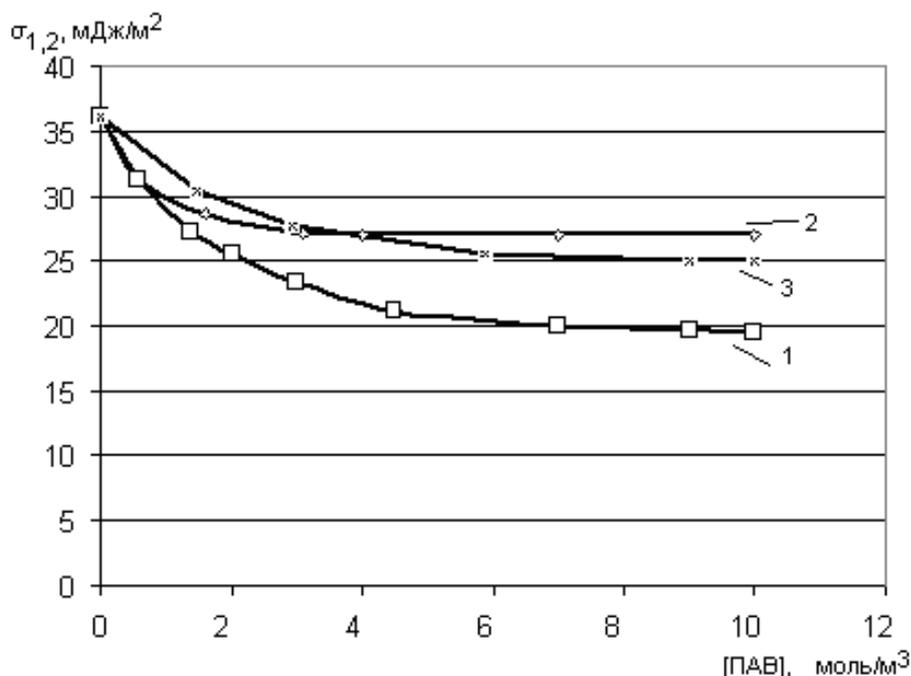


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения на границах: 1 – раствор КС1 в толуоле/вода; 2 – раствор КС2 в толуоле/вода; 3 – раствор ПДС в толуоле/вода.

В присутствии КС1 и КС2, как и в присутствии ПДС, образуется прямая эмульсия стирола (типа «масло в воде»). Однако эта эмульсия неустойчива и быстро разрушается после прекращения перемешивания.

Образование полимера в результате иницирования полимеризации на поверхности капле мономера [5] будет способствовать упрочнению адсорбционного слоя и, как следствие, повышению стабильности частиц суспензии, начиная с ранних стадий полимеризации. Это подтверждается полученными результатами.

Полимеризацию стирола проводили в условиях, обычно используемых для синтеза полимерных суспензий для иммунохимических исследований [6]: объемное соотношение фаз стирол – вода 1 : 9, концентрация стабилизатора – 1 масс.% в расчете на стирол и инициатора персульфата калия (ПК) –

1 масс.% в расчете на стирол, $T = 80 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Кинетические кривые конверсия – время приведены на рис. 2 (кривые 1 и 2). На этом же рисунке для сравнения представлены кривые конверсия – время, полученные в тех же условиях, но в присутствии ПДС (1 масс.% на мономер) – кривая 3 и при полимеризации стирола в массе – кривая 4.

Видно, что зависимость имеет S-образный вид, характерный для суспензионной и эмульсионной полимеризации, характер этих зависимостей одинаков, они отличаются друг от друга значениями скорости полимеризации. Скорость полимеризации стирола в присутствии КС1 и КС2 выше скорости его полимеризации в присутствии ПДС и существенно превышает скорость полимеризации в массе. При использовании КС2 достигается наиболее высокая степень конверсии за наименьшее время.

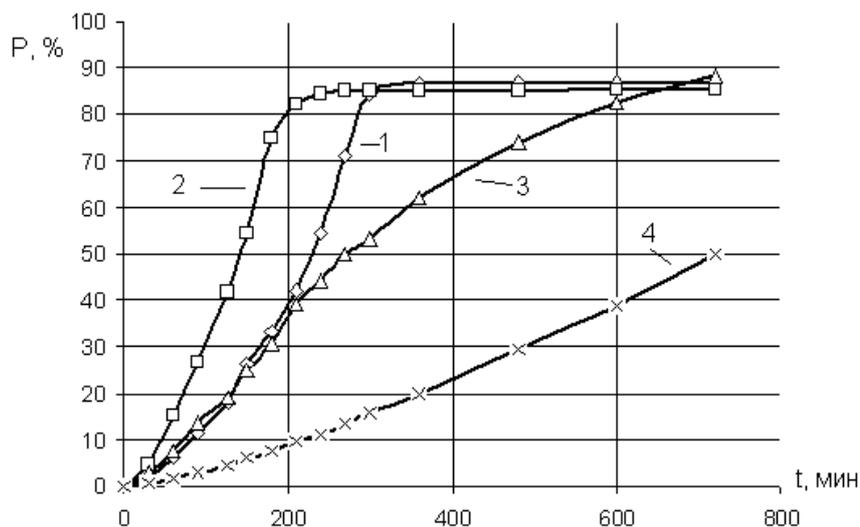


Рис. 2. Кривые конверсия – время, полученные при полимеризации стирола в присутствии ПАВ различной природы: 1 – КС1; 2 – КС2; 3 – ПДС; 4 – полимеризация в массе.

Суспензии, полученные как в присутствии ПДС, так и в присутствии КС1 и КС2, отличаются высокой устойчивостью реакционной системы в процессе полимеризации и узким распределением частиц по размерам, что подтверждается отсутствием коагулюма в

суспензиях (табл. 2), микрофотографиями и гистограммами распределения частиц по размерам (рис. 3). Из таблицы видно, что при использовании КС1 и КС2 получаются частицы большего диаметра, чем при использовании ПДС.

Таблица 2. Характеристики полистирольных суспензий, стабилизированных различными ПАВ.

ПАВ	Среднечисловой диаметр частиц, мкм	Полидисперсность Dw/Dn	Содержание коагулюма в суспензии
ПДС	0.43	1.008	-
КС1	0.60	1.026	-
КС2	0.55	1.014	-

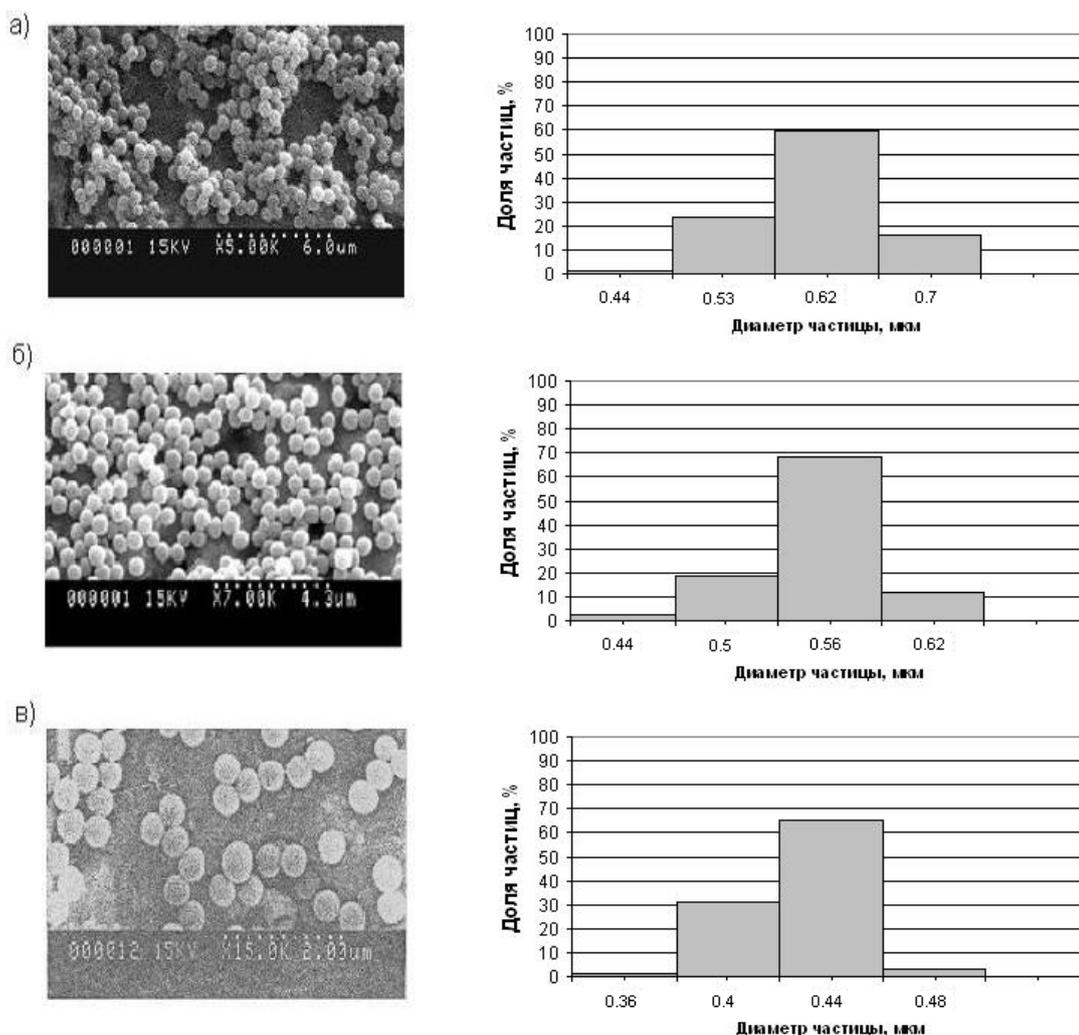


Рис.3. Микрофотографии полистирольных частиц и гистограммы распределения частиц по размерам, полученных в присутствии: а) КС1; б) КС2; в) ПДС.

В результате были получены полистирольные суспензии, отвечающие всем необходимым требованиям: они имеют узкое распределение частиц по размерам, устойчивы в физиологических растворах, содержат на поверхности функциональные группы (карб-

оксильные). Рассмотренные кремнийорганические соединения могут быть использованы для получения суспензий с заданными свойствами, а полученные суспензии пригодны для использования в иммунохимических исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Синтез моодисперсных функциональных полимерных микросфер для иммунодиагностических исследований / Н. И. Прокопов, И. А. Грицкова, В. Р. Черкасов, Ф. Е. Чалых // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, № 2. – С. 178–192.
2. Получение антителных диагностических тест-систем заданной специфичности / И. А. Грицкова, А. Н. Лобанов, Я. М. Станишевский, Н. И. Прокопов, Э. Г. Кравцов, Е. Г. Волина, И. И. Григорьевская // Биотехнология. – 2003. – Вып. 2. – С. 81–85.
3. Необычный эффект стабилизации полимерных суспензий в присутствии олигомерных карбоксилсодержащих силоксанов / И. А. Грицкова, А. А. Жданов, О. В. Чирикова, О. И. Щеголихина // Доклады АН. – 1994. – Т. 334, № 1. – С. 57–61.
4. Микроэмульгирование в процессе эмульсионной полимеризации / Г. А. Симакова, В. А. Каминский, И. А. Грицкова, А. Н. Праведникова // Доклады АН СССР. – 1984. – Т. 276, № 1. – С.151–153.
5. Особенности безэмульгаторной полимеризации метилметакрилата с карбоксилсодержащим инициатором / А. Ю. Меньшикова, Т. Г. Евсеева, М. В. Перетолчин, Н. А. Чекина, С. С. Иванчев // Высокомолек. соед. А. – 2001. – Т. 43, № 4. – С. 607–615.
6. Чирикова, О. В. Синтез функциональных полимерных суспензий в присутствии кремнийорганических ПАВ : автореф. дис...канд. хим. наук : 02.00.06 / Чирикова Ольга Владимировна. – М., 1994. – 17 с.