

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ С УЗКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ

**Д.Б. Адиканова¹, докторант, Г.Ж. Елигбаева¹, профессор,
Е.В. Милушкова^{2,®}, аспирант, И.А. Грицкова², профессор,
Н.А. Лобанова², ассистент, Н.И. Прокопов², заведующий кафедрой,
С.М. Левачев³, доцент, А.Е. Харлов³, доцент, М. Хаддаж⁴, заведующий
лабораторией**

¹ *Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева,
Алматы, 050013 Казахстан*

² *Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия*

³ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Москва, 119991 Россия*

⁴ *Российский университет дружбы народов, Москва, 117198 Россия*

[®] *Автор для переписки, e-mail: milushkova-elena@yandex.ru*

Сформулированы пути синтеза полистирольных суспензий с узким распределением частиц по размерам и диаметрами в интервале 0.05–0.2 мкм. Показано, что монодисперсные полимерные суспензии с диаметром частиц 0.2 мкм могут быть получены только в присутствии водорастворимого ингибитора.

Ключевые слова: полимерные микросферы, ионогенные ПАВ, гетерофазная полимеризация, узкое распределение частиц по размерам.

THE SYNTHESIS OF HIGH DISPERSED POLYSTYRENE SUSPENSIONS WITH NARROW PARTICLE DISTRIBUTION BY SIZES

**D.B. Adikanova¹, G.Zh. Eligbaeva¹, E.V. Milushkova^{2,®}, I.A. Gritskova²,
N.A. Lobanova², N.I. Prokopov², S.M. Levachev³, A.E. Harlov³,
M. Haddazh⁴**

¹ *Satbayev Kazakh National Technical University, Almaty, 050013 Kazakhstan*

² *M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia*

³ *M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

⁴ *Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, 117198 Russia*

[®] *Corresponding author e-mail: milushkova-elena@yandex.ru*

Polystyrene suspensions with particle diameters of 0.05–0.2 microns and narrow distribution by sizes can be synthesized at polymerization of styrene in high-disperse emulsions at high temperature and low concentration of monomer in the presence of ionic surfactant. Monodisperse polymeric suspensions with a diameter of particles 0.2 microns were prepared only in the presence of water-soluble inhibitor.

Keywords: polymeric microspheres, ionic surfactants, heterophase polymerization, narrow particle distribution by sizes.

Введение

Полимерные микросферы находят широкое применение в качестве носителей биолигандов при создании диагностических тест-систем. В этом случае решается актуальная задача замены биологических лигандов, свойства которых трудно поддаются стандартизации, на полимерные микросферы.

Преимущества полимерных микросфер перед частицами биологического происхождения состоят в возможности их получения с определенным диаметром, узким распределением по размерам, наличием на поверхности функциональных групп, способных ковалентно связываться с функциональными группами биолигандов, и устойчивости на всех стадиях создания диагностической тест-системы.

При создании диагностических тест-систем используют полимерные микросферы с диаметрами в широком интервале значений. В литературе [1–7] и патентах представлены способы синтеза полимерных суспензий различной полимерной природы с диаметрами выше 0.3 мкм и практически отсутствуют сведения о получении частиц с узким распределением по размерам с диаметрами в интервале 0.05–0.2 мкм.

Высокодисперсные полистирольные суспензии с размером полимерных микросфер в интервале от 0.05–0.2 мкм получают методом эмульсионной полимеризации. Этот способ синтеза полимерных суспензий подробно изучен отечественными и зарубежными исследователями и описан в монографиях и в многочисленных обзорах и статьях [1–10]. Изучены кинетические закономерности полимеризации, топохимия процесса, показана связь между коллоидно-химическими свойствами эмульгаторов и закономерностями полимеризации. Выявлено влияние природы эмульгатора и инициатора на топохимию элементарных реакций и кинетические закономерности полимеризации, высказаны гипотезы о механизмах образования полимерно-мономерных частиц [3, 4, 8–12].

Наименее подробно исследованы и практически не обсуждены данные о распределении частиц по размерам в интервале их малых диаметров, поэтому несмотря на огромный объем данных по исследованию эмульсионной полимеризации гидрофобных мономеров составить рецептуру синтеза полимерных частиц с узким распределением по размерам и диаметрами 0.05–0.2 мкм практически невозможно.

Анализ опубликованных материалов [8–12] позволяет сделать вывод о том, что распределение полимерных суспензий по размерам, полученных при эмульсионной полимеризации, как правило, широкое из-за образования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) по разным механизмам. ПМЧ могут образовываться: из мицелл эмульгатора, так как его

концентрация в водной фазе всегда выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ); из микрокапель мономера, образующихся в результате массопереноса ПАВ через границу раздела фаз согласно растворимости в них, в результате эффективного диспергирования мономера из-за понижения межфазного натяжения при иницировании полимеризации в результате превращения тепла полимеризации в поверхностную энергию; по механизму гомогенной нуклеации.

Сузить распределение частиц по размерам удастся при проведении эмульсионной полимеризации при дробном введении мономера или мономера, ПАВ и инициатора в ходе полимеризации и при исключении участия мицелл эмульгатора в формировании ПМЧ [2, 3].

Исключить мицеллы эмульгатора из участия в формировании ПМЧ возможно, если концентрация ПАВ в водной фазе будет ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Такие условия можно создать, изменив способ формирования исходной эмульсии мономера, снизив концентрацию ПАВ в водной фазе или концентрацию мономера при сохранении устойчивости реакционной системы.

Цель работы состояла в определении условий синтеза полимерных суспензий с диаметрами частиц 0.05–0.2 мкм и узким распределением частиц по размерам.

Экспериментальная часть

Исходные вещества

Стирол – технический продукт, очищали от стабилизатора 5%-ным водным раствором едкого натра, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме. Использовали фракцию, кипящую при $t = 41^\circ\text{C}$ (10 мм. рт. ст.) $d_4^{20} = 0.906 \text{ г/см}^3$, $n_d^{20} = 1.5450$.

Персульфат калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) – продукт Sigma-Aldrich Chemie GmbH, содержание активного вещества 99.9% мас., применялся без дополнительной очистки.

Ионогенные ПАВ – алкилсульфонат натрия, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{Na}$ (Е-30); додецилсульфат натрия, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ (ДСН); лаурат натрия $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$, (ЛН) – продукты Sigma-Aldrich Chemie GmbH, применяли без дополнительной очистки; оксиэтилированный цетиловый спирт, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{OH}$, где $n=55$ (Ц-55) – синтезирован из цетилового спирта и окиси этилена в присутствии NaOH (0.5% от веса спирта), температуре $135\text{--}145^\circ\text{C}$ и давлении 1.6–2.0 ата.

Фенил-*трет*-бутилнитрон – синтезировали по методике, описанной в [13].

Методы исследования

Кинетику полимеризации изучали методом дилатометрии [12].

Размеры частиц полимерных суспензий определяли методом электрофоретического светорассеяния на анализаторе частиц Zetasizer Nano ZS фирмы «Malvern» (Великобритания) по методике производителя и электронной микроскопией [12].

Результаты и их обсуждение

Для решения поставленной проблемы необходимо было в первую очередь создать условия для получения высокодисперсной эмульсии, содержащей большой объем микрокапель мономера, и для образования ПМЧ по одному механизму – из микрокапель мономера.

При решении этой задачи возникает противоречие между желанием обеспечить устойчивость ПМЧ и повысить содержание водорастворимого ПАВ в системе и в то же время стремлением понизить его концентрацию для проведения полимеризации исключительно в объеме микрокапель мономера. Это противоречие вынуждает проводить поиск условий синтеза полимерных микросфер, отличающихся заданным размером и узким распределением частиц по диаметрам на границе агрегативной устойчивости реакционной системы.

В этом случае необходимо проводить полимеризацию в условиях, максимально далеких от равновесного распределения мономера между органической фазой (мономером), водной фазой и объемом мицелл. Данные условия выполняются при проведении полимеризации при высокой температуре и концентрации инициатора, при которых такое распределение мономера между всеми его возможными состояниями не успевает установиться. Прежде всего, это касается процесса сольubilизации мономера в мицеллах эмульгатора, поскольку после инициирования полимеризации в микрокаплях мономера, протекающего одновременно с эмульгированием мономера водным раствором эмульгатора и образования ПМЧ, вероятность набухания мицелл эмульгатора мономером будет минимальной. Количество ПМЧ, образованных из мицелл эмульгатора, будет ничтожно мало и не будет оказывать влияния на распределение частиц по диаметрам.

При этом необходимо найти оптимальные количества параметров, при которых обеспечивается агрегативная устойчивость исходной эмульсии мономера и реакционной системы на всех стадиях полимеризации и концентрация эмульгатора в водной фазе ниже ККМ.

Полимеризацию стирола проводили в широком интервале объемных соотношений мономер/водная

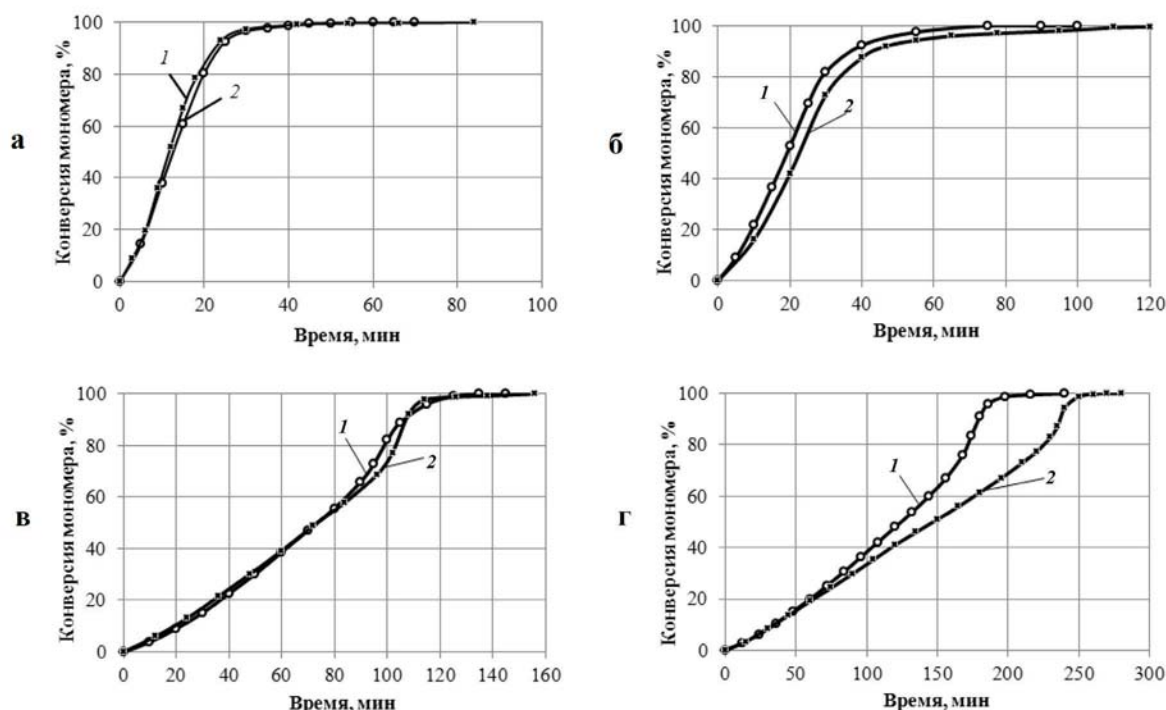


Рис. 1. Кривые конверсия–время, полученные при полимеризации стирола в присутствии: а) алкилсульфоната натрия (Е-30); б) додецилсульфата натрия (ДСН); в) лаурата натрия (ЛН); г) оксиэтилированного цетилового спирта (Ц-55). Температура полимеризации 80°C, концентрация инициатора (персульфата калия) и ПАВ 1% мас. в расчете на стирол, объемное соотношение фаз мономер/вода: 1 – 1:9 и 2 – 1:4 соответственно.

фаза, равных 1:4, 1:9, 1:50 и 1:100 соответственно, при температуре 80°C и концентрации ПАВ и инициатора (ПСК), равной 1 % мас. в расчете на мономер. В качестве ПАВ использовали алкилсульфонат натрия, Е-30, лаурат натрия, ЛН, додецилсульфонат натрия, ДСН, и оксиэтилированный цетиловый спирт, Ц55, широко используемые в качестве ПАВ при гетерофазной полимеризации гидрофобных мономеров.

В присутствии этих ПАВ в выбранном интервале объемных соотношений образуются высокодисперсные эмульсии стирола со средним размером

капель мономера ~0.1–0.2 мкм, которые и будут основным источником ПМЧ [14, 15].

Представленные на рис. 1 кривые конверсия–время показывают, что полимеризация в присутствии всех ПАВ протекает без индукционного периода с постоянной скоростью до высоких конверсий мономера.

Скорость полимеризации практически не зависит от концентрации мономера для всех исследованных видов ПАВ, реакционные системы устойчивы вплоть до полной конверсии мономера (рис. 1, таблица).

Характеристики полимерных суспензий, полученных при полимеризации стирола в присутствии ионогенных ПАВ при различных объемных соотношениях фаз мономер/вода (T = 80°C, концентрация инициатора $K_2S_2O_8$ и ПАВ – 1% мас. в расчете на мономер)

ПАВ	Объемное соотношение фаз мономер/вода	Скорость полимеризации		Средний диаметр частиц, d, мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	ζ-потенциал, мВ
		V , %/мин	$W \times 10^6$, моль/л*с			
Е-30	1:100	4.96	7.20	0.122	1.64	-14.0
	1:50	4.30	6.24	0.116	1.32	-23.0
	1:9	4.26	6.19	0.081	1.09	-25.9
	1:4	4.75	6.90	0.072	1.05	-25.1
ДСН	1:9	3.18	4.62	0.084	1.19	-24.7
	1:4	2.75	4.00	0.091	1.26	-20.5
ЛН	1:9	0.82	1.19	0.227	1.04	-18.2
	1:4	0.76	1.10	0.225	1.08	-31.5
Ц-55	1:9	0.47	0.68	0.458	1.06	-6.9
	1:4	0.37	0.54	0.484	1.11	-16.3

Данные по распределению частиц по размерам приведены на рис. 2. Средний диаметр полимерных микросфер, полученных в присутствии ДСН и Е-30 при объемных соотношениях стирол/водная фаза, равных 1:9 и 1:4 соответственно, близки и составляют 84.5, 91.44, 81.54 и 72.09 нм соответственно (таблица). Распределение по размерам достаточно узкое, во всех образцах полимерных дисперсий диаметры частиц изменяются в интервале от 70 до 160 нм, и их содержание составляет от 90 до 100% (рис. 2). Полимерные суспензии, полученные в присутствии ЛН и Ц-55, тоже характеризуются относительно узким распределением частиц по размерам, но их средний диаметр составляет 240 и 500 нм соответственно, диаметры частиц изменяются в интервале от 190 до 300 нм в случае ЛН и от 400 до 600 нм в случае Ц-55, и их содержание составляет ~98%.

Полученные результаты позволяют думать, что в присутствии этих ПАВ основным источником ПМЧ являются микрокапли мономера. В пользу этого свидетельствует отсутствие в суспензии частиц малого размера, а также условия проведения гетерофазной полимеризации, при которых процессы эмульгирования мономера и иницирования по-

лимеризации протекают одновременно при высокой температуре (80°C). В этом случае концентрация ПАВ в водной фазе равна или ниже ККМ, солюбилизация мономера в мицеллах ПАВ (если они присутствуют в водной фазе) не успевает произойти, и их вклад в формирование ПМЧ будет невелик.

При уменьшении концентрации мономера до объемных соотношений мономер/водная фаза, равных 1:50 и 1:100 соответственно при прочих равных условиях (концентрация Е-30 1% мас. в расчете на мономер) реакционная система устойчива, а распределение частиц по размерам немного шире наблюдаемого при объемных соотношениях мономер/водная фаза, равных 1:9 и 1:4 соответственно. Диаметры частиц изменяются в интервале от 90 до 160 нм и от 59 до 190 нм соответственно.

Таким образом, полимерные суспензии с относительно узким распределением частиц по размерам и диаметрами 0.05–0.2 мкм можно синтезировать при концентрации ПАВ, равной 1% мас. в расчете на мономер, объемном соотношении мономер/вода, равном 1:4, 1:9, 1:50, 1:100 соответственно, температуре полимеризации 80°C, концентрации инициатора, персульфата калия, 1% мас. в расчете на мономер.

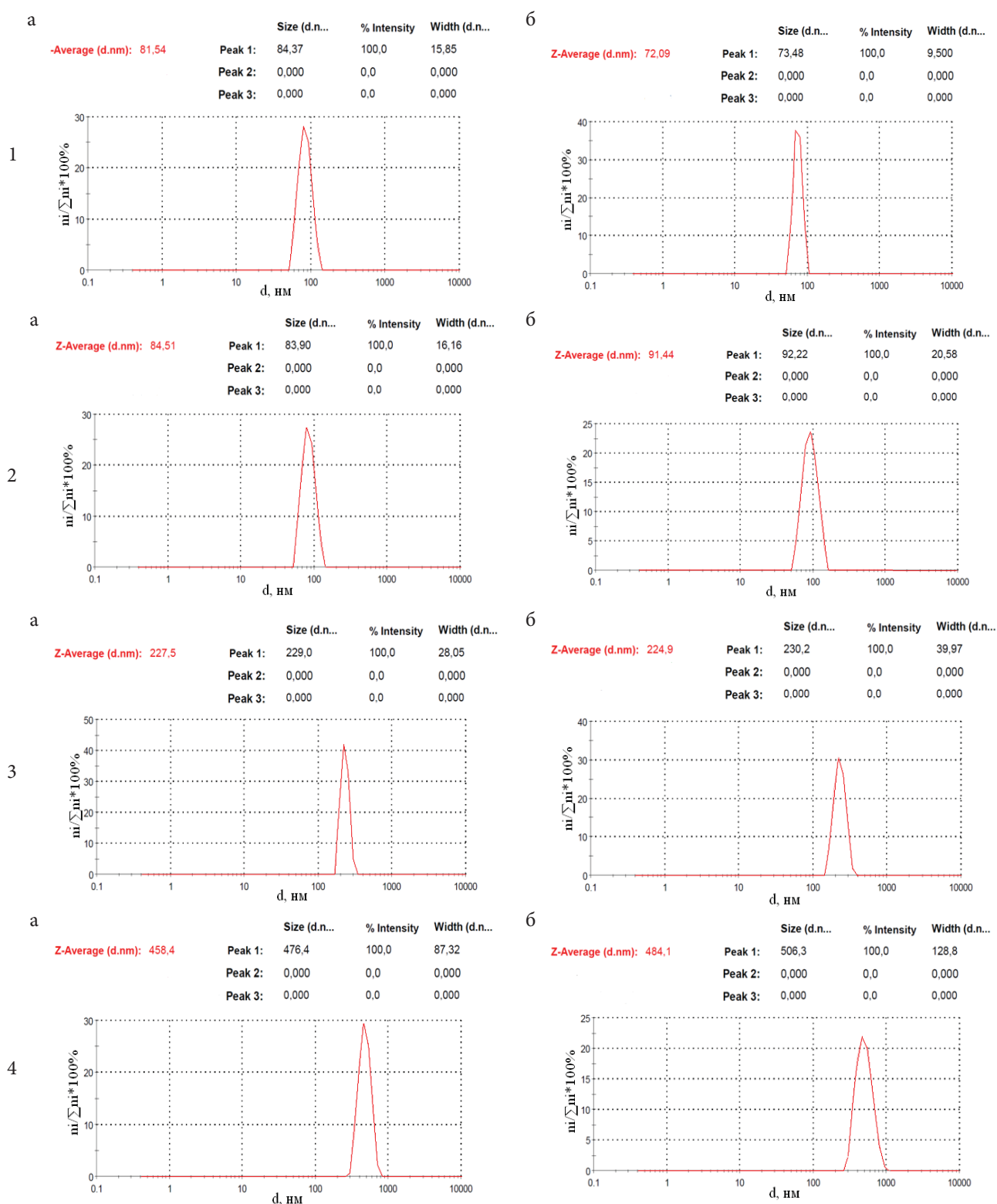


Рис. 2. Гистограммы распределения полимерных частиц по размерам, полученных при полимеризации стирола в присутствии: 1) Е-30; 2) ДСН; 3) ЛН; 4) Ц-55 при объемных соотношениях фаз мономер/вода, равных (а) 1:9 и (б) 1:4 соответственно. Т = 80°C, концентрация инициатора, ПСК, и ПАВ – 1% мас. в расчете на мономер.

Небольшие отклонения концентраций ПАВ или содержания мономера в эмульсии приводят к изменению дисперсного состава исходной системы из-за повышения концентрации ПАВ в водной фазе выше ККМ и участия мицелл ПАВ в образовании ПМЧ,

что приводит к уширению распределения частиц по диаметрам.

Исключить участие мицелл ПАВ в образовании ПМЧ удалось при полимеризации стирола при прочих равных условиях, но в присутствии водорас-

творимого ингибитора, фенил-*трет*-бутилнитрона (ФБН), взятого в количестве 0.02% мас. в расчете на стирол.

В этом случае образовывалась полимерная суспензия с узким распределением частиц по разме-

рам и средним диаметром 0.2 мкм (рис. 3). Объемное соотношение фаз мономер/вода 1:9 соответственно, $T = 80^{\circ}\text{C}$, концентрация ПАВ (Е-30) и инициатора (ПСК) – 1% мас. в расчете на стирол, концентрация ФБН – 0.02% мас. в расчете на стирол.

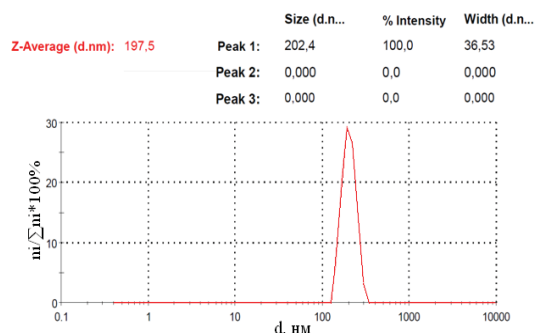
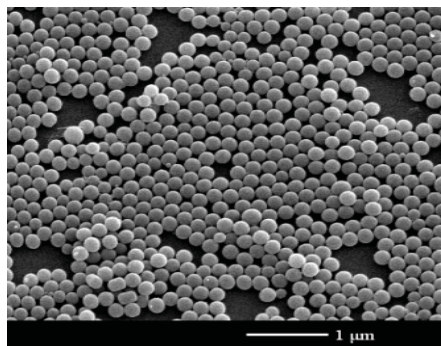


Рис. 3. Микрофотография и гистограмма распределения полимерных частиц по размеру, полученных при полимеризации стирола в присутствии водорастворимого ингибитора фенил-*трет*-бутилнитрона. Объемное соотношение фаз мономер/вода 1:9, $T = 80^{\circ}\text{C}$, концентрация ПАВ (Е-30) и инициатора (ПСК) – 1% мас. в расчете на стирол, концентрация ФБН – 0.02% мас. в расчете на стирол.

Выводы

При полимеризации стирола в высокодисперсных эмульсиях при высокой температуре и низкой концентрации мономера в присутствии ионогенных ПАВ возможно синтезировать полимерные суспензии с диаметрами частиц 0.05–0.2 мкм и узким распределением по размерам. Монодисперсные полимерные суспензии с диаметром частиц, равным 0.2 мкм, можно синтезировать только в присутствии водорастворимого ингибитора.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-12251).

Список литературы / References:

1. Hansen F.K., Ugelstad J. Particle formation mechanisms / In: Emulsion Polymerization / Ed. I. Piirma. NY: Academic Press, 1982. P. 51–91.
2. Елисеева В.И. Новая теория эмульсионной полимеризации. Получение латексов и их модификация. М.: Химия, 1977. С. 3–9;
Eliseeva V.I. Novaya teoriya ehmul'sionnoj polimerizacii. Poluchenie lateksov i ikh modifikaciya (A new theory of polymerization. Getting latexes and their modifications). M.: Khimiya, 1977. P. 3–9.
3. Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И., Лебедев А.В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976. 249 с.;
Eliseeva V.I., Ivanchev S.S., Kuchanov S.I., Lebedev A.V. Emul'sionnaya polimerizaciya i ee primeneniye v promyshlennosti (Emulsion polymerization and its application in industry). M.: Khimiya, 1976. 249 p.

4. Fitch R.M., Tsai C.H. Homogeneous nucleation of polymer colloids. IV. The role of soluble oligomeric radicals / In: Polymer Colloids. NY: Plenum Press, 1971. P. 103–116.
5. Adamson A.W. Physical Chemistry of Surface. NY: J. Wiley and Sons. Inc., 1990. 280 p.
6. Gilbert R.G. Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach. London: Academic Press, 1995. 362 p.
7. Fitch R.M. Polymer Colloids: A Comprehensive Introduction. London: Academic Press, 1997. 343 p.
8. Хомиковский П.М. // Успехи химии. 1958. Т. 27. Вып. 2. С. 1025–1055;
Khomikovskij P.M. // Uspekhi khimii (Russian Chemical Reviews). 1958. T. 27. Is. 2. P. 1025–1055.
9. Хомиковский П.М. // Успехи химии. 1959. Т. 28. Вып. 5. С. 547–575;
Khomikovskij P.M. // Uspekhi khimii (Russian Chemical Reviews). 1959. T. 28. Is. 5. P. 547–575.
10. Pepard B. Particle nucleation phenomena in emulsion polymerization of polystyrene: Retrospective theses and dissertations. Iowa State University. University Microfilms, Ann Arbor, 1974. 62 p.
11. Tauer K., Kuhn I. // Macromolecules. 1996. V. 28. P. 2236–2239.
12. Грицкова И.А. Эмульсионная полимеризация малорастворимых в воде мономеров: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ, 1978. 24 с.;
Grickova I.A. Emul'sionnaya polimerizaciya malorastvorimyykh v vode monomerov (Emulsion polymerization of soluble monomers in water): abstract of the Dr.Sc. dissertation. M.: MITHT, 1978. 24 p.
13. Huie R., Cherry W.R. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. № 9. P. 1531–1532.
14. Жаченков С.В. Влияние дисперсного состава

эмульсий на кинетические закономерности полимеризации мало растворимых в воде мономеров: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ, 2013. 46 с.;

Zhachenkov S.V. Vliyanie dispersnogo sostava ehmul'sij na kineticheskie zakonomernosti polimerizacii malo rastvorimyykh v vode monomerov (The influence of the particle size distribution of emulsions on kinetic regularities little polymerization of the water-soluble monomers): abstract of the Dr.Sc. dissertation. M.:

МИТХТ, 2013. 46 p.

15. Хаддаж М. Образование частиц при радикальной гетерофазной полимеризации стирола: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ, 2011. 47 с.;

Khaddazh M. Obrazovanie chastic pri radikal'noj geterofaznoj polimerizacii stirola (Particle formation in radical heterophase polymerization of styrene): abstract of the Dr.Sc. dissertation. M.: МИТХТ, 2011. 47 p.