

## 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*

**П**роведено 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.

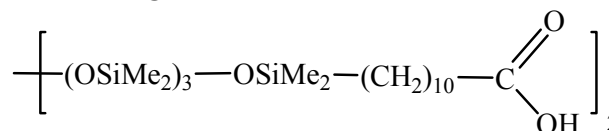
Проблема синтеза полимерных суспензий с частицами разного диаметра и узким распределением по размерам весьма актуальна, поскольку область их применения чрезвычайно широка.

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].

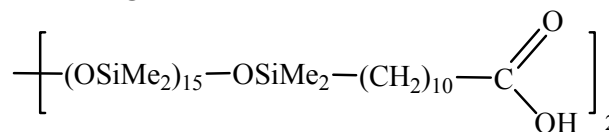
Известно [3], что такие суспензии получают в присутствии ПАВ, нерастворимых в воде, но обеспечивающих образование прочного межфазного слоя на поверхности полимерно-мономерных частиц (ПМЧ). Среди таких ПАВ наиболее интересны те, которые содержат функциональные группы (–COOH, –CON, –OH, –NH<sub>2</sub> 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 = –CH<sub>3</sub>–

### 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/см<sup>3</sup>,  $n_d^{20}$  1.5450;

Персульфат калия (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) – применяли марки «хч» без дополнительной очистки, содержание активного вещества составляет 99.9%;

ПАВ КС1: % COOH<sub>практ</sub> = 9.82%;  $\eta^{25}$  = 110 сСт;

ПАВ КС2: % COOH<sub>практ</sub> = 3.60%;  $\eta^{25}$  = 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  $\sim 19$  мДж/м<sup>2</sup>. КС2 понижает значение межфазного натяжения только до величины 28 мДж/м<sup>2</sup>. Для сравнения на данном рисунке приведена изотерма, показывающая изменение межфазного натяжения на данной границе в присутствии  $\alpha$ -(карбоксиэтил)- $\omega$ -(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·м<sup>2</sup>/моль. Значение  $G$  для КС2 несколько ниже и составляет 5.6 мН·м<sup>2</sup>/моль, а величина  $G$  для ПДС практически в 2 раза ниже.

Таблица 1. Коллоидно-химические свойства ПАВ.

ПАВ	$\sigma_{1,2}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$G$ , мН·м <sup>2</sup> /моль	$\Gamma_{\text{макс}} \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	$S_0$ , Å <sup>2</sup>	$\delta \cdot 10^9$ , 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/м<sup>2</sup>, соответственно. Рассчитаны минимальные площади, занимаемые этими ПАВ в насыщенном адсорбционном слое.

Величина площади для ПДС составляет 155 Å<sup>2</sup>. Величины  $S_0$  для КС1 и КС2 несколько ниже и составляют для КС1  $\sim 64$  Å<sup>2</sup>, для КС2  $\sim 75$  Å<sup>2</sup>, что подтверждает влияние углеводородной части. Эти значения обусловлены наличием двух полярных групп на межфазной границе, что соответствует строению молекул.

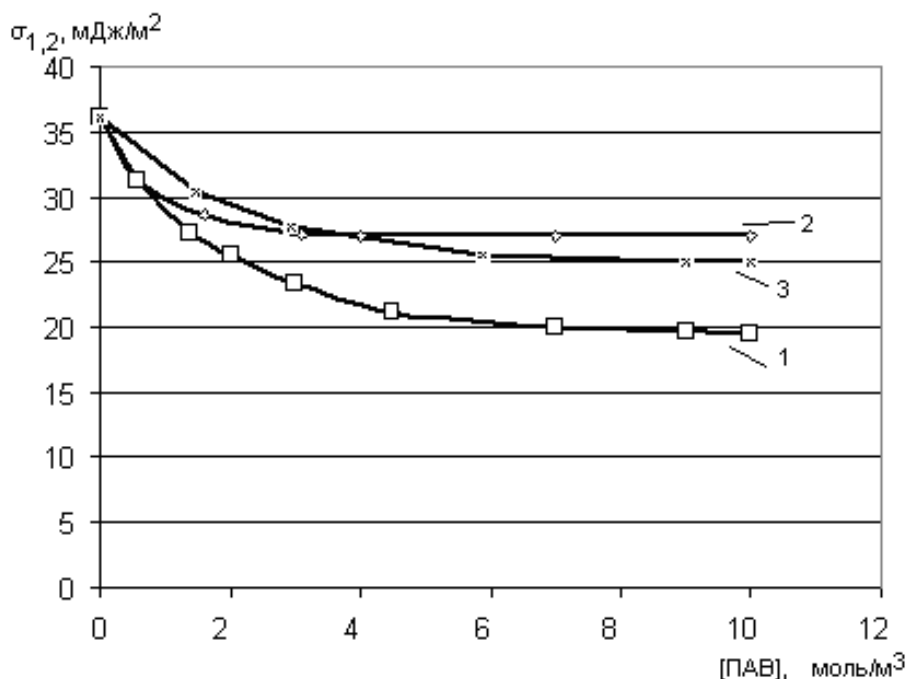


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения на границах: 1 – раствор КС1 в толуоле/вода; 2 – раствор КС2 в толуоле/вода; 3 – раствор ПДС в толуоле/вода.

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.

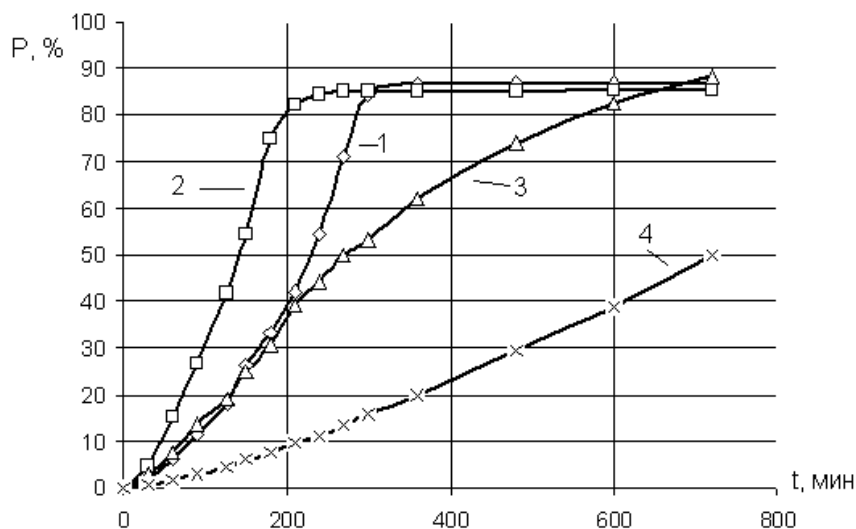


Рис. 2. Кривые конверсия – время, полученные при полимеризации стирола в присутствии ПАВ различной природы: 1 – КС1; 2 – КС2; 3 – ПДС; 4 – полимеризация в массе.

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	-

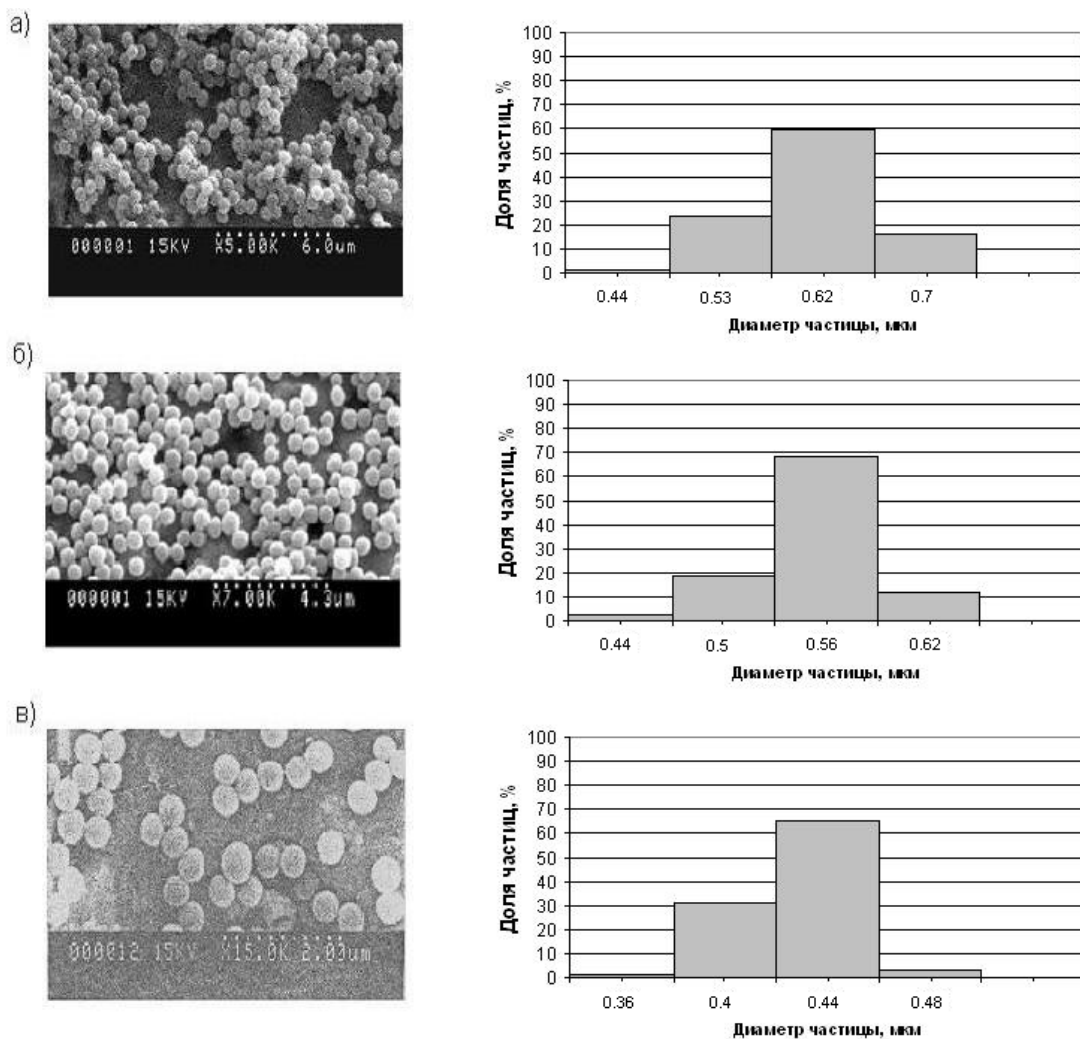


Рис.3. Микрофотографии полистирольных частиц и гистограммы распределения частиц по размерам, полученных в присутствии: а) КС1; б) КС2; в) ПДС.

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.