

## СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 541.64:547(538.141+1'128)

### ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА – СТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ

**И.А. Грицкова<sup>1</sup>, профессор, Д.И. Шрагин<sup>2, 3</sup>, старший научный сотрудник, С.М. Левачев<sup>4</sup>, доцент, А.А. Ежова<sup>1, @</sup>, аспирант, Е.В. Милушкова<sup>1</sup>, аспирант, В.М. Копылов<sup>1</sup>, профессор, С.А. Гусев<sup>5</sup>, профессор, Н.И. Прокопов<sup>1</sup>, профессор, Н.А. Лобанова<sup>1</sup>, доцент**

<sup>1</sup>Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, 117393 Россия

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, 119991 Россия

<sup>4</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

<sup>5</sup>Научно-исследовательский институт физико-химической медицины Федерального медико-биологического агентства, Москва, 119435 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: anyakaa@yandex.ru

В обзоре представлены схемы синтеза гомологического ряда линейных  $\alpha, \omega$ -карбофункциональных олигодиметилсилоксанов с длиной цепи от 6 до 60 силоксановых звеньев, содержащих карбоксидецильные, аминопропильные и глицидоксипропильные группы на концах цепей, позволяющие получать кремнийорганические поверхностно-активные вещества с воспроизводимыми структурой и свойствами. Приведены данные по коллоидно-химическим свойствам ПАВ и кинетическим закономерностям полимеризации стирола в их присутствии. Сформулированы причины принципиальных отличий кинетических закономерностей полимеризации стирола в присутствии кремнийорганических функциональных ПАВ по сравнению с закономерностями, наблюдаемыми при использовании водорастворимых ПАВ.

**Ключевые слова:** поверхностно-активные вещества, гетерофазная полимеризация, полистирол, полимерные суспензии, функциональные олигодиметилсилоксаны.

### FUNCTIONAL ORGANOSILICON SUBSTANCES AS STABILIZERS OF POLYMERIC SUSPENSIONS

**I.A. Gritskova<sup>1</sup>, D.I. Shragin<sup>2, 3</sup>, S.M. Levachev<sup>4</sup>, A.A. Ezhova<sup>1, @</sup>, E.V. Milushkova<sup>1</sup>, V.M. Kopylov<sup>1</sup>, S.A. Gusev<sup>5</sup>, N.I. Prokopov<sup>1</sup>, N.A. Lobanova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

<sup>2</sup>N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials of Russian Academy of Sciences, Moscow, 117393 Russia

<sup>3</sup>A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

<sup>4</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

<sup>5</sup>Science Research Institute of Physical-Chemical Medicine, FMBA of Russia, Moscow, 119435 Russia

@ Corresponding author e-mail: anyakaa@yandex.ru

*The review presents schemes for obtaining homologous series of the linear  $\alpha,\omega$ -carbofunctional oligodimethylsiloxanes with the silicone chain length from 6 to 60 siloxane units containing carboxydecyl, aminopropyl and glycidoxypopyl groups at the chain ends allowing to obtain organosilicon surfactants with reproducible structure and properties. Data on the surfactant colloid-chemical properties and kinetic regularities of styrene polymerization in their presence are provided. Systematic research of heterophase styrene polymerization kinetic regularities in the presence of water-insoluble  $\alpha,\omega$ -carbofunctional oligodimethylsiloxane allowed to formulate the fundamental differences of polymerization kinetic regularities from those observed in the presence of water-soluble surfactants. The mechanism of interfacial adsorption layers formation with water-insoluble  $\alpha,\omega$ -carbofunctional oligodimethylsiloxanes on the surface of monomer drops and polymer-monomeric particles was considered. This mechanism consists in the forced surfactant replacement by the formed polymer (because of their incompatibility) to the interfacial adsorption layer and in the formation of the surfactant supermolecular structures. The latter in total with the polymer provide its high durability.*

**Keywords:** surfactants, heterophase polymerization, polystyrene, polymer suspension, functional oligodimethylsiloxanes.

Одним из перспективных подходов к синтезу полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам является гетерофазная полимеризация виниловых мономеров в присутствии нерастворимых в воде ПАВ, образующих прямые эмульсии типа «масло-в-воде», таких как моноалкилфталаты, ди(*n*-толил)карбалкоксифенилкарбинол, олигомерные пероксиэферы и олигодиметилсилоксаны, содержащие функциональные группы в органическом заместителе у атома кремния (карбоксильные, эпосидные или амино-группы) [1–6].

Актуальность гетерофазной полимеризации мономеров в присутствии нерастворимых в воде ПАВ обусловлена возможностью обеспечения не только экологически чистых способов синтеза полимерных суспензий, позволяющих исключить стадию очистки воды от ПАВ, в основном бионеразлагаемых, но и процессов синтеза полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам. Создание набора частиц (банка частиц) разного диаметра с узким распределением по размерам открывает новые перспективы их применения в биотехнологии, например, в качестве носителей биолигандов в реакциях латексной агглютинации, в которых они используются вместо биологических аналогов, в качестве калибровочных эталонов в электронной и оптической микроскопии и светорассеивании, при счете аэрозольных и вирусных частиц и малоугловой рефракции рентгеновских лучей, для определения размера пор фильтров и биологических мембран, для создания модельных образцов фотонных кристаллов. Жесткие требования к полимерным микросферам, применяемым в этих целях (узкое распределение по размерам, диаметры полимерных микросфер в широком интервале значений, наличие функциональных групп на поверхности полимерных микросфер, обеспечивающих возможность дальнейшей модификации частиц при получении композиционных материалов, устойчивость в изотоническом растворе и при хранении и т.д.) требуют при создании методов их син-

теза использовать ПАВ, способные формировать на их поверхности прочные межфазные адсорбционные слои.

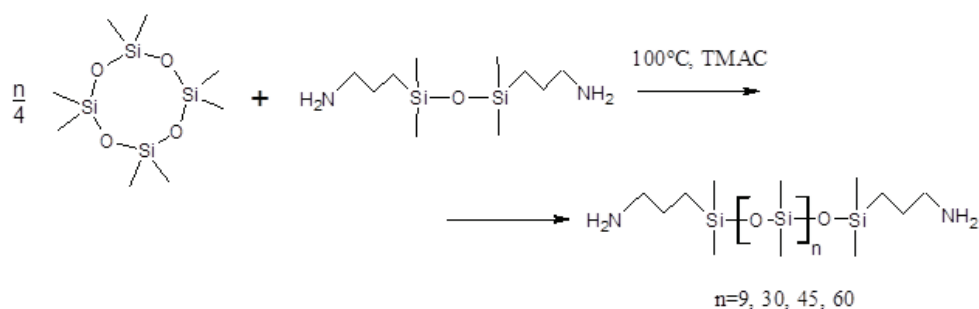
Особый интерес в качестве стабилизаторов полимерных суспензий представляют  $\alpha,\omega$ -карбофункциональные олигодиметилсилоксаны, в первую очередь из-за хорошо отработанных методов их синтеза, в том числе и в промышленных масштабах, а также их структурного сходства с органическими, так называемыми гемини-ПАВ, проявляющими гораздо более высокую эффективность по сравнению с традиционными органическими ПАВ [7–10].

В данном обзоре обобщены способы синтеза и свойства олигодиметилсилоксанов, содержащих функциональные группы на концах полимерных цепей, основные закономерности протекания гетерофазной полимеризации стирола в их присутствии и свойства образующихся полимерных суспензий.

В работах [3–5, 11–14] для синтеза полимерных микросфер с узким распределением частиц по размерам, содержащих на своей поверхности функциональные группы, необходимые для дальнейшей их модификации, были использованы олигодиметилсилоксаны, содержащие на концах полимерных цепей 3-аминопропильные, 10-карбоксидецильные или 3-(глицидокси)пропильные группы.

Методы синтеза таких функциональных кремнийорганических полимеров включают в себя как полимеризацию (или каталитическую перегруппировку) циклосилоксанов, так и реакцию гидросилилирования метилгидридсилоксановых олигомеров и позволяют получать олигомеры с регулируемым содержанием функциональных групп, минимальным содержанием низкомолекулярных продуктов и воспроизводимыми молекулярно-массовыми характеристиками.

Аминофункциональные олигодиметилсилоксаны были синтезированы анионной сополимеризацией 1,3-бис-(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и октаметилциклотетрасилоксана ( $D_4$ ) под действием инициатора –  $\alpha,\omega$ -бис(тетраметиламмонийокси)полидиметилсилоксанолята (ТМАС) по схеме [5]:



Реакцию проводили при 100°C и различных соотношениях реагентов, в течение 8-10 ч до равновесия, определяемого по прекращению изменения содержания летучих веществ в реакционной массе, после чего разлагали инициатор при повышенной (140°C) температуре и

удаляли летучие продукты реакции высокотемпературной вакуумной отгонкой. Состав и структура синтезированных олигомеров подтверждены с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$ . Характеристики олигомеров приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Свойства синтезированных  $\alpha,\omega$ -бис-(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанов общей формулы  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$

Шифр олигомера	n		Содержание летучих веществ, %		Вязкость $\eta^{20}$ , сСт	Содержание аминогрупп, %			Выход олигомера, % мас.
	теор.	эксп.	до отгонки	после отгонки		теор.	эксп.*	эксп.**	
ПДМС-NH <sub>2</sub> -10	9	10	18.2	4.0	41.8	1.60	1.52	1.53	81.4
ПДМС-NH <sub>2</sub> -32	30	32	18.0	6.5	137.7	1.30	1.28	1.26	82.5
ПДМС-NH <sub>2</sub> -46	45	46	17.0	4.5	172.0	0.94	0.93	0.90	82.7
ПДМС-NH <sub>2</sub> -63	60	63	16.5	5.0	245.0	0.70	0.67	0.67	83.0

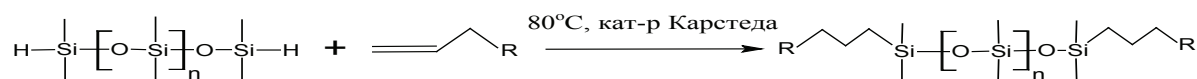
\* по данным кислотно-основного титрования 0.1 н. раствором HCl;

\*\* по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ .

По данным гель-проникающей хроматографии синтезированные олигомеры характеризуются молекулярно-массовым распределением с показателем полидисперсности, равным 2–2.5.

Карбоксилсодержащие олигодиметилсилоксаны с регулируемым содержанием COOH-групп

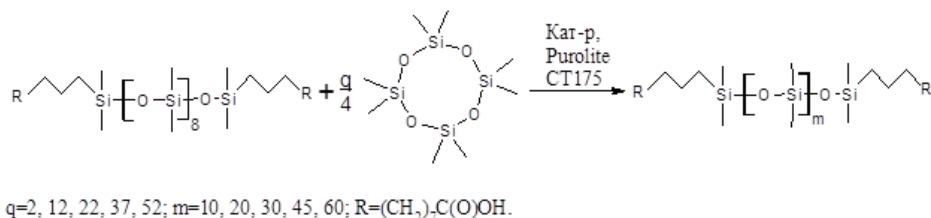
были синтезированы по двухстадийной схеме [4, 5]: сначала гидросилилированием короткоцепного  $\alpha,\omega$ -дигидridoолигодиметилсилоксана триметилсильным эфиром ундеценовой кислоты был получен олигомер со средним числом силоксановых звеньев, равным 8:



n=8, R=(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>C(O)OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> для ПДМС-COOH-8; n=30, R=OCH<sub>2</sub>CH(O)CH<sub>2</sub> для ПДМС-эпокси-30;

Затем каталитической перегруппировкой синтезированного олигомера с октаметилциклотетрасилоксаном был

синтезирован ряд карбоксилсодержащих олигодиметилсилоксанов с длиной цепи от 10 до 60 силоксановых звеньев:



q=2, 12, 22, 37, 52; m=10, 20, 30, 45, 60; R=(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>C(O)OH.

Выбор в качестве карбоксилсодержащего реагента ундеценовой кислоты обусловлен сочетанием двух важных факторов: 1) наличием двойной связи на конце углеводородной цепи, что значительно облегчает протекание реакции гидросилилирования; 2) наибольшей

доступностью данной кислоты по сравнению с другими членами ряда карбоновых кислот, содержащих двойную связь на конце цепи, что позволяет рассматривать данные олигомеры как подходящие для организации их промышленного производства.

Гидросилилирование проводили при эквимольном соотношении кремнийгидридных и ненасыщенных групп, процесс вели до достижения конверсии SiH-групп не менее 92%. Затем удаляли триметилсилильную защиту метанолом и отгоняли низкомолекулярные продукты реакции под вакуумом, после чего их содержание не превышало 3% мас. В результате был получен карбоксилсодержащий

олигодиметилсилоксан ПДМС-СООН-8.

Каталитическую перегруппировку полученного олигомера ПДМС-СООН-8 с октаметилциклотетрасилоксаном проводили при различном содержании D<sub>4</sub>. В результате был получен ряд α,ω-бис(10-карбоксидецил)олигодиметилсилоксанов (ПДМС-СООН), свойства которых представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Свойства синтезированных α,ω-бис-(10-карбоксидецил)олигодиметилсилоксанов общей формулы HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COOH

Шифр олигомера	n		Вязкость, η <sup>20</sup> , сСт	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Содержание карбоксильных групп, %		
	теор.	эксп. **				теор.	эксп. *	эксп. **
ПДМС-СООН-8	8	8	140	610	1.8	9.5	9.2	9.2
ПДМС-СООН-12	10	12	143	720	1.9	7.2	6.8	6.7
ПДМС-СООН-32	30	32	173	2300	2.5	3.3	2.8	2.9
ПДМС-СООН-47	45	47	202	4100	2.1	2.3	2.2	2.2
ПДМС-СООН-62	60	62	299	4600	2.5	1.8	1.6	1.6

\* по данным кислотно-основного титрования 0.1 н. раствором NaOH;

\*\* по данным спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H.

Из таблицы видно, что содержание карбоксильных групп в синтезированных ПДМС-СООН составляет от 1.6 до 9.2% мас. По данным гель-проникающей хроматографии синтезированные карбоксилсодержащие олигомеры характеризуются молекулярно-массовым распределением с показателем полидисперсности 1.8–2.5.

Синтез эпоксисодержащего олигодиметилсилоксана (α,ω-бис-(3-глицидоксипропил)олигодиметилсилоксана (ПДМС-эпокси-30) осуществляли гидросилилированием α,ω-дигидридоолигодиметилсилоксана со средним числом силоксановых звеньев, равным 30 (содержание активного водорода 0.078% мас.), аллилглицидиловым эфиром по схеме, представленной выше [5].

Гидросилилирование проводили при 3% мольном избытке аллильных групп по отношению к кремнийгидридным группам в присутствии катализатора Карстеда. По окончании процесса конверсия SiH-групп составила 94.2%. Летучие компоненты реакции были отогнаны под вакуумом. В результате с выходом 94.4% был получен α,ω-бис-(3-глицидоксипропил)олигодиметилсилоксан (ПДМС-эпокси-30) с содержанием эпоксидных групп 3.26% мас., что соответствует расчетному значению. Состав полученного олигомера был подтвержден с помощью спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>29</sup>Si.

Полученные функциональные кремнийорганические олигомеры были использованы в качестве ПАВ для синтеза полимерных суспензий.

Предварительно была определена растворимость ПАВ в воде и ненасыщенных мономеров – стироле и метилметакрилате (табл. 3) [5].

Как видно из табл. 3, все функциональные ПДМС нерастворимы в воде, но растворимы либо неограниченно, либо частично в ненасыщенных мо-

**Таблица 3.** Растворимость кремнийорганических ПАВ в стироле\*

ПАВ	Растворимость, % мас. (t=20°C)
ПДМС-СООН-8	21
ПДМС-СООН-10	19
ПДМС-СООН-30	34
ПДМС-СООН-50	11
ПДМС-СООН-60	16
ПДМС-NH <sub>2</sub> -9	9
ПДМС-NH <sub>2</sub> -30	16
ПДМС-эпокси-30	24

\* Все исследованные ПАВ неограниченно растворимы в метилметакрилате и нерастворимы в воде.

номеров. При этом было показано, что при смешении раствора ПАВ в стироле с водой образуется прямая эмульсия типа «масло-в-воде» [5].

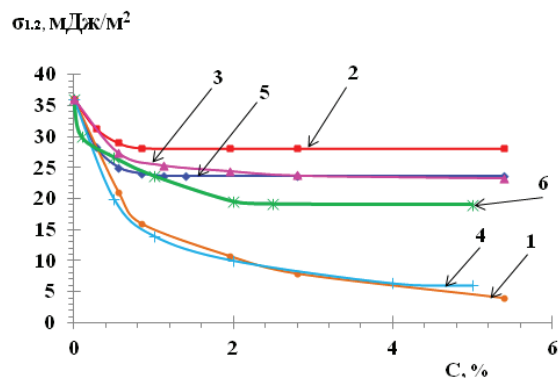
На рис. 1 представлены изотермы межфазного натяжения, полученные на границе толуольный раствор кремнийорганических ПАВ/вода, а в табл. 4 приведены рассчитанные коллоидно-химические характеристики ПАВ [5].

Из табл. 4 видно, что с увеличением длины силоксановой цепи от 8 до 30 звеньев величина межфазного натяжения σ<sub>1,2</sub> на границе толуольный раствор ПАВ/вода возрастает для карбоксилсодержащих кремнийорганических ПАВ в 7 раз, а для аминоксодержащих – в 4 раза, величина максимальной адсорбции мало изменяется, а поверхностная активность несколько уменьшается. Основным выводом проведенных исследований является то, что все изученные кремнийорганические вещества могут быть использованы в качестве ПАВ при синтезе полимерных суспензий методом гетерофазной полимеризации.

Исходные эмульсии мономеров, полученные в присутствии кремнийорганических ПАВ, неустойчивы и расслаиваются после прекращения перемешивания. Они становятся устойчивыми после иницирования полимеризации и образования полимера в поверхностном слое полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) [11]. Это обусловлено тем, что полимер участвует в формировании структурно-механического барьера в межфазном адсорбционном слое ПМЧ и повышает его прочность [15].

Кинетические закономерности полимеризации стирола в присутствии синтезированных кремнийорганических ПАВ были подробно изучены и установлено влияние объемного соотношения мономер/водная фаза, температуры процесса, концентрации инициатора и ПАВ на характеристики образующихся полимерных суспензий. На основании этих данных были сформулированы условия синтеза устойчивых полимерных суспензий разного диаметра с узким распределением частиц по размерам.

Для того, чтобы понять, влияют ли кремнийорганические ПАВ на элементарные реакции (ини-

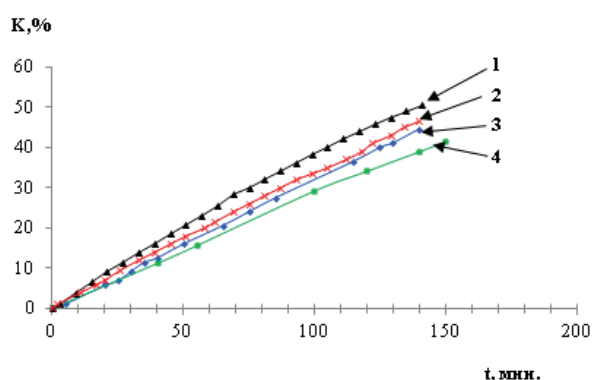


**Рис. 1.** Изотермы межфазного натяжения, полученные на границе вода/толуольный раствор ПАВ, где ПАВ: 1 – ПДМС-СООН-8; 2 – ПДМС-СООН-30; 3 – ПДМС-СООН-60; 4 – ПДМС-NH<sub>2</sub>-9; 5 – ПДМС-NH<sub>2</sub>-30; 6 – ПДМС-эпокси-30.

цирование, рост и обрыв цепи) полимеризационного процесса, была изучена полимеризация стирола в массе в присутствии ПАВ и в их отсутствие (рис. 2, табл. 5).

**Таблица 4.** Коллоидно-химические характеристики кремнийорганических ПАВ [5]

№	ПАВ	$\sigma_{1,2}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{макс}} \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	G, мН·м <sup>2</sup> /моль	$S_0$ , Å <sup>2</sup>	$\delta \cdot 10^9$ , м
1	ПДМС-СООН-8	3.9	5.16	6.85	32.4	5.15
2	ПДМС-СООН-30	28.1	2.79	4.60	59.5	7.96
3	ПДМС-СООН-60	23.3	2.10	1.80	125.0	4.30
4	ПДМС-NH <sub>2</sub> -9	6.0	3.90	3.20	42.6	3.76
5	ПДМС-NH <sub>2</sub> -30	23.6	2.85	7.60	58.3	7.50
6	ПДМС-эпокси-30	18.9	2.08	16.7	79.9	5.49



**Рис. 2.** Кривые конверсия – время, полученные при полимеризации стирола в массе: 1 – без ПАВ; 2 – 1% мас. ПДМС-СООН-30; 3 – 1% мас. ПДМС-NH<sub>2</sub>-30; 4 – 1% мас. ПДМС-эпокси-30.

**Таблица 5.** Молекулярные массы полимеров, полученные при полимеризации стирола в массе в присутствии кремнийорганических ПАВ и в их отсутствие

ПАВ	Концентрация ПАВ, % мас.	Концентрация ДАК*, % мас.	Молекулярная масса, $M_n \cdot 10^{-5}$
Безэмульгаторная полимеризация	-	0.5	1.10
ПДМС-СООН-30	1.0	0.5	1.25
ПДМС-NH <sub>2</sub> -30	1.0	0.5	1.26
ПДМС-эпокси-30	1.0	0.5	1.29

\*ДАК – динитрил азонизомасляной кислоты

Из данных, приведенных на рис. 2 и в табл. 5, видно, что в присутствии кремнийорганических ПАВ скорость полимеризации и молекулярные массы полимера близки по значениям к наблюдаемым в отсутствие ПАВ.

На рис. 3 приведены кинетические кривые конверсия – время, полученные при полимеризации мономеров в присутствии кремнийорганических

ПАВ различного строения. Они имеют типичный для гетерофазной полимеризации S-образный вид и характеризуются тремя участками: явно выраженным индукционным периодом (периодом образования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) – от 10 до 60 мин), участком постоянной скорости и участком, на котором скорость процесса уменьшается. Длительность формирования ПМЧ при полимеризации стирола в присутствии нерастворимых в воде ПАВ принципиально отличается от наблюдаемой в присутствии водорастворимых ПАВ. Эти отличия обусловлены разными механизмами формирования межфазного адсорбционного слоя.

В присутствии нерастворимого в воде ПАВ межфазный адсорбционный слой формируется из полимера, образованного при иницировании полимеризации в поверхностном слое частиц и выпавшего на границе раздела фаз, так как вода является осадителем полимера, и ПАВ, вытесняемого образующимся полимером в межфазный адсорбционный слой из-за их несовместимости [3, 17–20]. В этом случае в процессе формирования межфазного адсорбционного слоя образуются ассоциаты ПАВ (надмолекулярные структуры), что было продемонстрировано на примере модельных систем методом Ленгмюра с приставкой Брюстера [21].

Межфазный адсорбционный слой, образованный ПАВ этого типа, характеризуется высокой прочностью, и взаимодействие иницирующего радикала, образованного в водной фазе, с мономером требует преодоления определенного энергетического барьера, что является причиной появления индукционного периода на кривой конверсия – время.

В присутствии водорастворимого ПАВ в формировании межфазного адсорбционного слоя тоже участвует полимер, образовавшийся при иницировании полимеризации в поверхностном слое частиц, однако ПАВ адсорбируются на поверхность частиц из водной фазы, образуя монослой значительно меньшей толщины. В этом случае отсутствует значимый энергетический барьер для процесса переноса

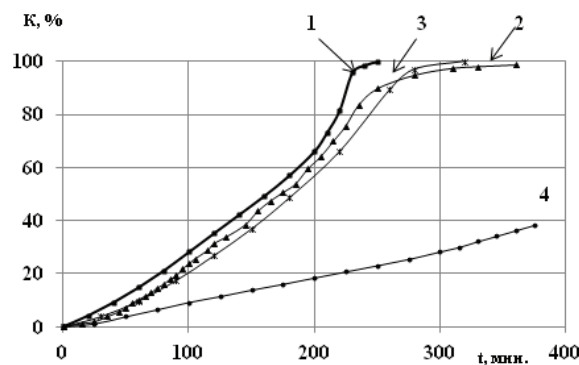


Рис. 3. Кривые конверсия – время, полученные при полимеризации стирола в присутствии 1% мас. ПАВ: 1 – ПДМС-эпокси-30; 2 – ПДМС-NH<sub>2</sub>-30; 3 – ПДМС-СООН-30; 4 – полимеризация в массе.

иницирующего радикала из водной фазы в мономерную.

Как видно из рис. 3, скорости полимеризации стирола в присутствии функциональных кремнийорганических ПАВ (кривые 1–3) практически не отличаются и намного превышают скорость полимеризации в массе (кривая 4). Полная конверсия мономера достигается за 5 ч.

На рис. 4 приведены микрофотографии полистирольных микросфер и гистограммы распределения их по размерам. Все синтезированные полимерные суспензии были устойчивы в процессе синтеза, но существенно отличались по значениям диаметров и молекулярных масс. Из табл. 6 видно, что в присутствии карбоксил- и эпоксисодержащего ПАВ образуются полистирольные микросферы с диаметрами соответственно 0.55 и 0.70 мкм и с узким распределением частиц по размерам. Полученные в присутствии аминоксодержащего ПАВ полистирольные суспензии содержали два набора частиц с диаметрами, различающимися по величине на порядок. Каждый из наборов частиц характеризовался узким распределением по размерам. Эти результаты подробно будут рассмотрены ниже при анализе данных по влиянию рН среды.

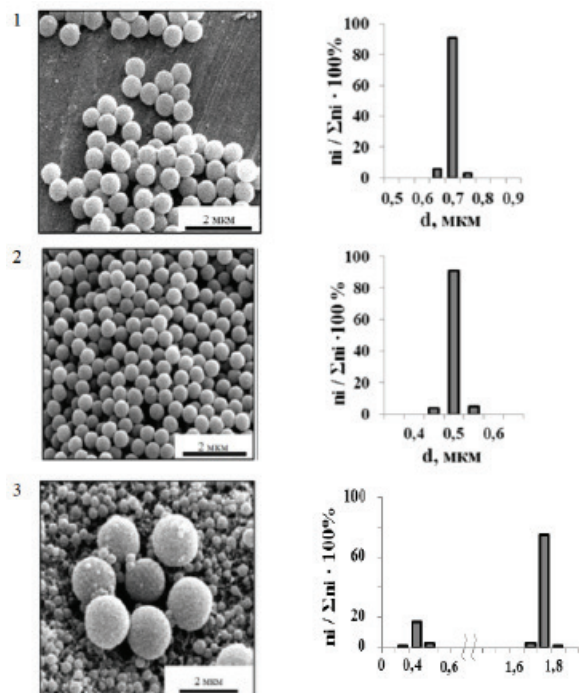
Таблица 6. Характеристики полистирольных суспензий, синтезированных в присутствии функциональных кремнийорганических ПАВ [11]

ПАВ	d, мкм	ζ, мВ	D <sub>w</sub> / D <sub>n</sub>	M <sub>n</sub> · 10 <sup>-5</sup>	Устойчивость в KCl, М
ПДМС-эпокси-30	0.70	-34.7	1.018	1.62	0.25
ПДМС-NH <sub>2</sub> -30	0.4 и 1.8	-22.6	Бимодальное распределение	6.42	0.25
ПДМС-СООН-30	0.55	-36.7	1.014	0.31	0.20

Диаметры частиц полимерной суспензии, изменяющиеся в процессе полимеризации стирола в присутствии эпокси- и карбоксилсодержащего ПАВ, приведены в табл. 7 и 8.

Микрофотографии частиц и гистограммы распределения их по размерам на разных стадиях полимеризации

стирола на примере полученных в присутствии карбоксилсодержащего ПАВ показаны на рис. 5. Видно, что уже на ранних стадиях конверсии мономера образуются полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам, и диаметры частиц практически не меняются с увеличением конверсии мономера.



**Рис. 4.** Микрофотографии и гистограммы распределения по размерам частиц полистирольных суспензий, полученных в присутствии 1% мас.: 1 – ПДМС-эпокси-30; 2 – ПДМС-СООН-30; 3 – ПДМС- $\text{NH}_2$ -30.

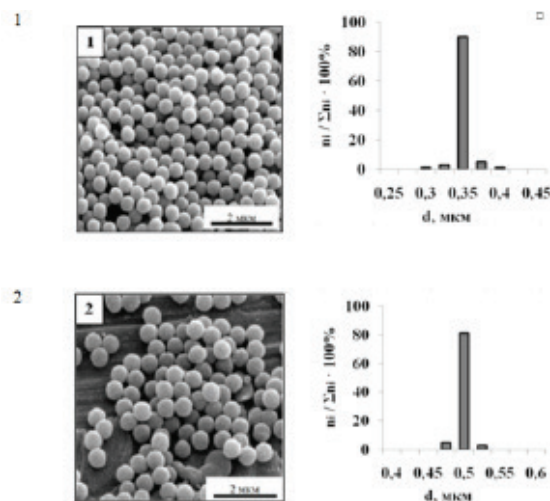
**Таблица 7.** Характеристики полистирольных суспензий, стабилизированных ПДМС-эпокси-30, на разных стадиях конверсии мономера [5]

Конверсия стирола, %	d, мкм	$D_w / D_n$	$\xi$ , мВ	Устойчивость в КCl, М
10	0.53	1.035	-42.2	0.15
20	0.57	1.029	-39.4	0.20
30	0.59	1.025	-37.3	0.20
50	0.65	1.020	-35.9	0.25
100	0.70	1.018	-35.2	0.25

**Таблица 8.** Характеристики полистирольных суспензий, стабилизированных ПДМС-СООН-30, на разных стадиях конверсии мономера [5]

Конверсия стирола, %	d, мкм	$D_w / D_n$	$\xi$ , мВ	Устойчивость в КCl, М
10	0.34	1.032	-41.8	0.15
20	0.35	1.039	-39.0	0.15
30	0.40	1.027	-37.1	0.20
50	0.45	1.015	-36.5	0.20
100	0.50	1.014	-36.1	0.25

Одним из основных параметров, влияющих на размер частиц полимерной суспензии, является объемное соотношение мономер/водная фаза [22, 13]. На рис. 6 на



**Рис. 5.** Микрофотографии и гистограммы распределения по размерам полистирольных частиц, полученных в присутствии 1% мас. ПДМС-СООН-30, на разных стадиях конверсии стирола: 1 – 20%; 2 – 100%.

примере эпокси- и карбоксилсодержащего ПАВ приведены кинетические кривые конверсия – время, полученные при различных объемных соотношениях фаз.

Видно, что с увеличением концентрации стирола скорость полимеризации снижается. Полная конверсия мономера достигается за 4-5 ч. С увеличением концентрации мономера диаметр частиц увеличивается до 1.1 мкм, при этом сохраняется узкое распределение частиц по размерам (табл. 9). При дальнейшем увеличении концентрации мономера устойчивость реакционной системы уменьшается.

Увеличение концентрации персульфата калия (ПСК), обычно используемого в качестве инициатора, приводит к возрастанию скорости в степени 0.5, а молекулярные массы полимеров уменьшаются обратно пропорционально степени 0.5 (рис. 7, 8). Эти исследования проведены на примере полимеризации в присутствии ПДМС-эпокси-30 и ПДМС-СООН-30 при различных концентрациях ПСК (табл. 10).

На рис. 9 показаны микрофотографии и гистограммы распределения по размерам полистирольных частиц, полученных в присутствии ПДМС-эпокси-30, при различных концентрациях ПСК.

Влияние природы инициатора на скорость полимеризации, средние размеры частиц и распределение их по диаметрам было предсказуемым: в присутствии персульфата калия (ПСК) эффективность инициирования и скорость полимеризации выше, чем в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) и перекиси бензоила (ПБ). В табл. 11 показаны характеристики полистирольных суспензий, синтезированных в присутствии инициаторов различной природы на примере полимеризации стирола в присутствии карбоксилсодержащего ПАВ.

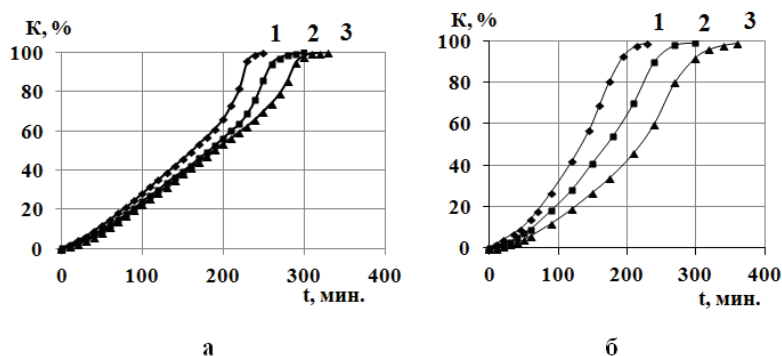


Рис. 6. Кривые конверсия – время, полученные при полимеризации стирола в присутствии ПДМС-эпокси-30 (а) и ПДМС-СООН-30 (б) при объемном соотношении стирол/водная фаза: 1 – 1:9; 2 – 1:6; 3 – 1:4.

Таблица 9. Характеристики полистирольных суспензий, стабилизированных ПДМС-эпокси-30 и ПДМС-СООН-30, при различном объемном соотношении фаз [11]

ПАВ	Объемное соотношение фаз	d, мкм	$D_w / D_n$	$\zeta$ , мВ	$M_n \cdot 10^{-5}$	Устойчивость в КСl, М
ПДМС-эпокси-30	1:9	0.70	1.018	-35.2	3.10	0.25
	1:6	0.86	1.023	-34.7	2.39	0.25
	1:4	1.10	1.035	-30.2	1.75	0.15
ПДМС-СООН-30	1:9	0.55	1.015	-36.7	4.20	0.20
	1:6	0.73	1.086	-33.5	3.26	0.20
	1:4	0.80	1.021	-31.9	2.49	0.15

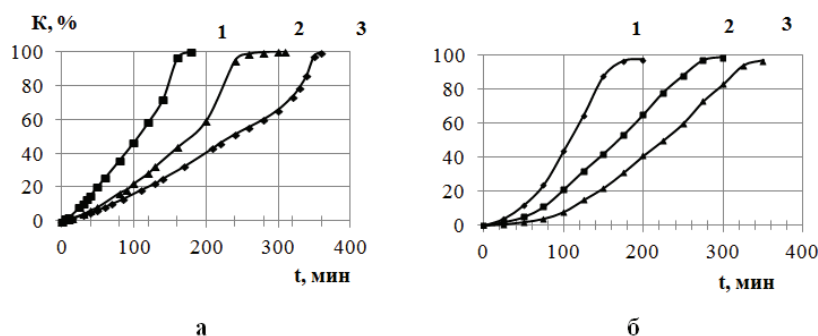


Рис. 7. Кинетические кривые конверсия – время, полученные при полимеризации стирола в присутствии 1% мас. ПДМС-эпокси-30 (а) и ПДМС-СООН-30 (б) при различных концентрациях ПСК (% мас. в расчете на мономер): 1 – 2%; 2 – 1%; 3 – 0.5%.

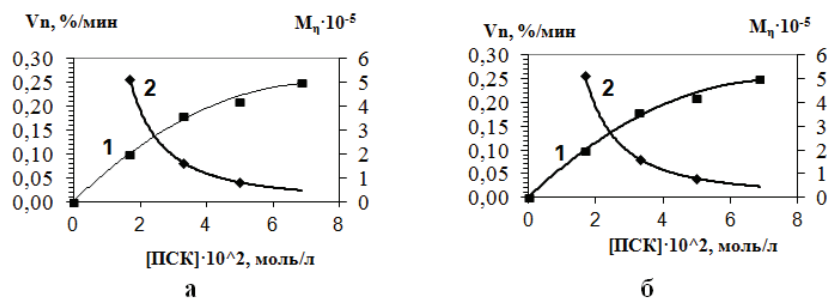


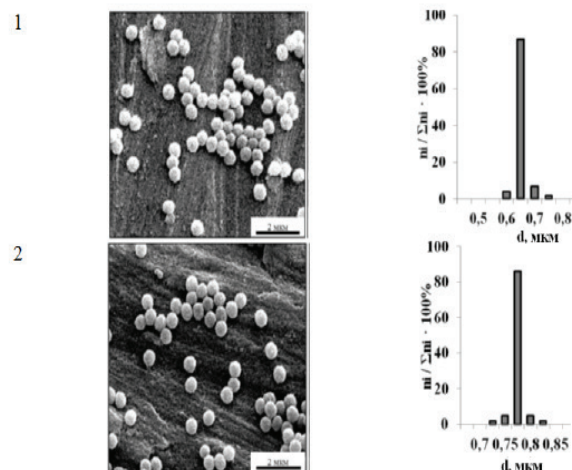
Рис. 8. Зависимости скорости полимеризации (1) и молекулярной массы полимеров (2) от концентрации ПСК, полученные в присутствии ПДМС-эпокси-30 (а) и ПДМС-СООН-30 (б).



Частицы полистирольных суспензий характеризуются узким распределением по размерам, их диаметр составляет 0.65, 0.67 и 0.70 мкм, соответственно. Зависимости скорости полимеризации и молекулярной массы полимеров от концентрации маслорастворимых инициаторов близки к обычно наблюдаемым для радикальной полимеризации в растворе [1].

Влияние концентрации ПАВ на кинетические закономерности полимеризации показано на рис. 10.

С увеличением концентрации ПАВ до 5% мас. в расчете на мономер скорость полимеризации уменьшается, размер частиц незначительно возрастает,  $\zeta$ -потенциал существенно снижается, молекулярная масса полимеров увеличивается (табл. 12). При всех концентрациях ПАВ полимерная система устойчива в процессе синтеза, и сохраняется узкое распределение частиц по размерам (рис. 11). Такой характер влияния ПАВ на кинетические закономерности полимеризации стирола можно объяснить уменьшением степени диспергирования мономера и соответственно числа ПМЧ, а



**Рис. 9.** Микрофотографии частиц и гистограммы распределения по размерам полистирольных суспензий, полученные при различных концентрациях ПСК в присутствии ПДМС-эпокси-30: 1) 0.5%; 2) 2.0%.

**Таблица 10.** Характеристики полистирольных суспензий, стабилизированных ПДМС-эпокси-30 и ПДМС-СООН-30, в присутствии различных концентраций ПСК (% мас. в расчете на мономер) [13]

ПАВ	Концентрация ПСК, %	d, мкм	$\zeta$ , мВ	$D_w / D_n$	$M_n \cdot 10^{-5}$	Устойчивость в КCl, М
ПДМС-эпокси-30	0.5	0.67	-7.6	1.010	5.13	0.25
	1	0.59	-35.2	1.018	1.62	0.25
	2	0.78	-41.0	1.011	0.80	0.25
ПДМС-СООН-30	0.5	0.43	-30.1	1.036	4.10	0.20
	1	0.50	-36.7	1.014	1.70	0.20
	2	0.53	-39.5	1.019	0.87	0.20

уменьшение  $\zeta$ -потенциала – экранированием функциональных групп полимерных цепей вследствие уменьшения их подвижности при увеличении вязкости среды.

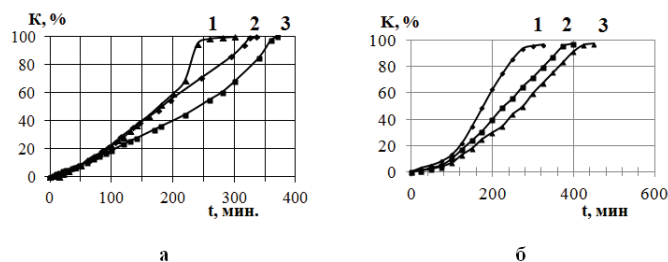
Полученные результаты аналогичны зависимостям, наблюдаемым для нерастворимых в воде ПАВ другого строения [23] и отличаются от наблюдаемых в присутствии всех типов водорастворимых ПАВ, где увеличение концентрации ПАВ приводит к повышению скорости полимеризации и уменьшению диаметра частиц.

Следует особо отметить, что полимерные суспензии характеризуются устойчивостью в процессе синтеза, даже при низких концентрациях кремнийорганического ПАВ

**Таблица 11.** Характеристики полистирольных суспензий, полученных в присутствии 1% мас. ПДМС-СООН-30 и 1% мас. инициаторов различной природы,  $T = 70^\circ\text{C}$  [4]

Инициатор	d, мкм	$\zeta$ , мВ	$D_w / D_n$	Устойчивость в КCl, М
ДАК	0.67	-21.3	1.028	0.20
ПБ	0.70	-20.4	1.037	0.20
ПСК	0.65	-21.7	1.045	0.20

(равной 0.1% мас.), в то время как при полимеризации в присутствии ионогенных ПАВ требуется концентрация ПАВ не менее 5-6% мас. для обеспечения устойчивости реакционной системы в процессе полимеризации.



**Рис. 10.** Кривые конверсия – время, полученные при полимеризации стирола в присутствии различных концентраций ПДМС-эпокси-30 (а) и ПДМС-СООН-30 (б) (% мас. в расчете на мономер): 1 – 1%; 2 – 2%; 3 – 5%.

Таблица 12. Влияние концентрации ПДМС-эпокси-30 и ПДМС-СООН-30 на характеристики полистирольных суспензий [22]

ПАВ	Концентрация ПАВ, %	d, мкм	$\xi$ , мВ	$D_w / D_n$	$V_n \cdot 10^7$ , моль/л·с	$M_n \cdot 10^{-5}$	Устойчивость в КСl, М
ПДМС-эпокси-30	0.1	0.61	-35.6	1.041	-	-	0.10
	0.5	0.60	-35.9	1.027	-	-	0.20
	1	0.59	-37.1	1.018	1.59	1.61	0.25
	2	0.52	-11.5	1.012	1.02	2.01	0.25
	5	0.57	-9.0	1.011	0.58	2.96	0.25
ПДМС-СООН-30	0.1	0.65	-26.6	1.040	-	-	0.10
	0.5	0.63	-32.3	1.038	-	-	0.15
	1	0.50	-36.1	1.026	5.23	0.31	0.20
	2	0.50	-23.7	1.014	3.92	0.41	0.20
	5	0.55	-15.6	1.114	3.34	0.56	0.20

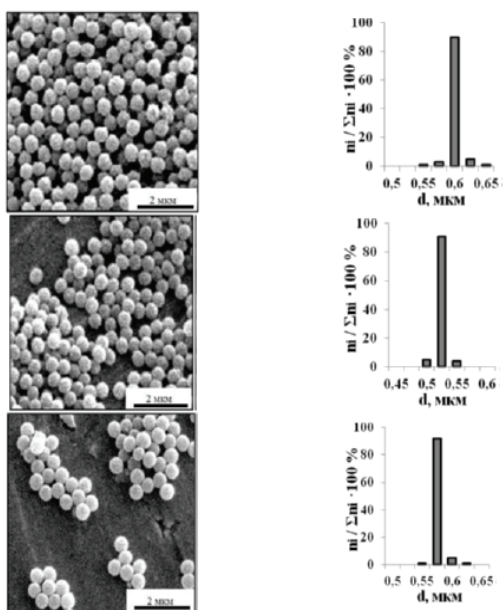


Рис. 11. Микрофотографии и гистограммы распределения по размерам частиц полистирольных суспензий, полученных при различных концентрациях ПДМС-эпокси-30: 1 – 0.1% мас. 2 – 2.0% мас.; 3 – 5.0%

Таблица 13. Характеристики полистирольных суспензий, полученных в присутствии ПДМС-СООН-30 при различных температурах синтеза [11]

Температура, °C	d, мкм	$D_w / D_n$	Устойчивость в КСl, М
60	0.65	1.045	0.20
70	0.58	1.032	0.20
80	0.55	1.014	0.20

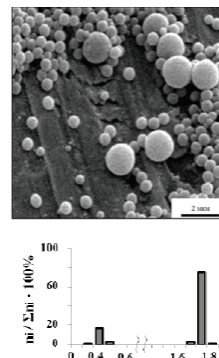


Рис. 12. Микрофотография и гистограмма распределения по размерам полистирольных частиц, полученных в присутствии 1% мас. ПДМС-NH<sub>2</sub>-30, T = 80°C, pH 7 до полимеризации.

Таблица 14. Характеристики полистирольных суспензий, стабилизированных ПДМС-NH<sub>2</sub>-30, на разных стадиях конверсии мономера

Конверсия стирола, %	d, мкм	$\xi$ , мВ	$D_w / D_n$
5	0.26	-45.8	1.251
10	0.13 и 0.42	-43.5	бимодальное распределение
20	0.19 и 0.55	-42.5	бимодальное распределение
30	0.21 и 0.92	-38.0	бимодальное распределение
100	0.4 и 1.8	-22.6	бимодальное распределение

Влияние температуры синтеза на размер частиц показано в табл. 13 на примере полимеризации стирола в присутствии карбоксилсодержащего ПАВ.

Снижение температуры полимеризации приводит к увеличению диаметров полистирольных

микросфер от 0.5 мкм (при 80°C) до 0.65 мкм (при 60°C). Энергия активации полимеризации равна 107.1 кДж/моль.

Как было сказано ранее, при иницировании полимеризации стирола персульфатом калия в при-

сутствии аминоксодержащего ПАВ (ПДМС-NH<sub>2</sub>-30) были получены полимерные суспензии, содержащие два набора частиц с диаметрами, различающимися по величине более чем на порядок (рис. 12). Каждый из наборов частиц характеризовался узким распределением по размерам. Частицы полимерной суспензии имели отрицательный заряд ( $\xi = -40$  мВ).

Бимодальное распределение частиц полистирольных суспензий, синтезированных в присутствии ПДМС-NH<sub>2</sub>-30, наблюдается уже при 10%-ой конверсии стирола. При конверсии мономера 100% размер полистирольных частиц составляет 0.4 и 1.8 мкм (табл.14). Эти результаты в работе [11] объясняли следующим образом.

Поскольку в качестве инициатора используется персульфат калия, продуктом распада которого являются сульфат-ионы, то при взаимодействии с аминогруппой ПАВ ПДМС-NH<sub>2</sub>-30, образуется соль – сульфат  $\alpha,\omega$ -бис[3-аминопропил]полидиметилсилоксана. Такая соль представляет собой ПАВ, характеризующееся большей гидрофильностью по сравнению с исходной молекулой ПДМС-NH<sub>2</sub>-30, и можно думать, что ее образование на начальной стадии полимеризации приводит к более эффективному диспергированию мономера, что и является причиной формирования высокодисперсной фракции частиц в полимерной суспензии. Образование соли сульфата  $\alpha,\omega$ -бис[3-аминопропил]полидиметилсилоксана подтверждается ее участием в образовании

**Таблица 15.** Характеристики полимерных суспензий, полученных в присутствии ПДМС-NH<sub>2</sub>-30 при различных рН

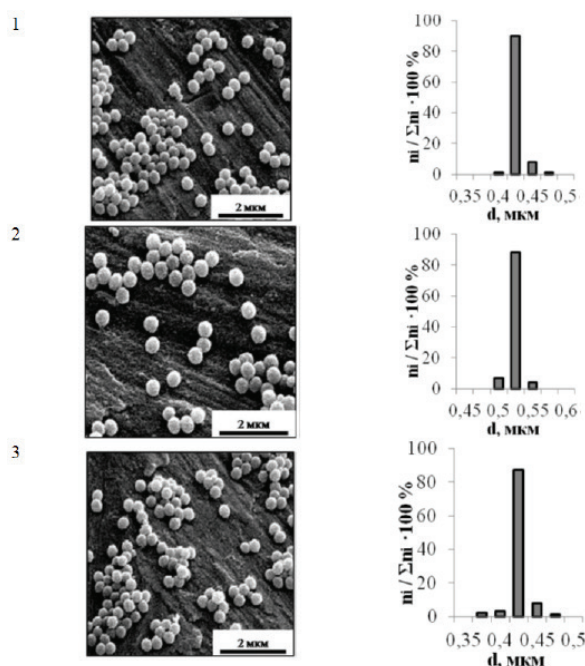
рН до полимеризации	рН после полимеризации	d, мкм	$\xi$ , мВ	$D_w / D_n$	$M_n \cdot 10^{-5}$	Устойчивость в КCl, М
7	2	0.4 и 1.8	-22.6	бимодальное распределение	2.01	0.20
8	3	0.2 и 1.2	-35.8	бимодальное распределение	2.21	0.20
9	7	0.43	-33.8	1.028	1.66	0.20
10	8	0.53	-31.9	1.013	1.77	0.25
11	8.5	0.44	-38.7	1.019	1.80	0.25

межфазных адсорбционных слоев с формированием отрицательного заряда на поверхности ПМЧ ( $\zeta$ -потенциал =  $-20 \div -30$  мВ).

Было предположено, что образование ПМЧ с большими диаметрами связано с тем, что после расходования ПДМС-NH<sub>2</sub>-30 на взаимодействие с сульфат-ионами инициатора оставшееся количество ПАВ в объеме частиц снижает диспергирование мономера [16].

При иницировании полимеризации персульфатом калия происходит изменение рН среды от 7 до 2, и реакция протекает в кислой среде. Поскольку эпоксидные и аминогруппы чувствительны к изменению рН, то проводили исследования по влиянию рН водной фазы на устойчивость частиц полимерной суспензии в процессе синтеза и при хранении при гетерофазной полимеризации стирола в присутствии ПДМС-NH<sub>2</sub>-30. Для этого рН среды изменяли до полимеризации от 7 до 11 и фиксировали рН полимерной суспензии. Характеристики частиц полистирольных суспензий, полученных в присутствии аминоксодержащего ПАВ, приведены в табл. 15.

Из таблицы видно, что только при изменении рН водной фазы (до полимеризации) до 9, 10 и 11 реакция протекает в нейтральной или слабо-щелочной средах (рН 7, 8, 8.5), в результате чего образуются полистирольные микросферы с узким распределением по размерам с диаметрами: 0.43, 0.53 и 0.44 мкм, соответственно. При этом наблюдается увеличение  $\zeta$ -потенциала: от -33.8 до -38.7 мВ. Все синтезированные полимерные суспензии в присутствии аминоксодержащего ПАВ при различных



**Рис. 13.** Микрофотографии и гистограммы распределения по размерам полистирольных частиц, полученных в присутствии ПДМС-NH<sub>2</sub>-30 при различных рН водной фазы: 1 – рН 9; 2 – рН 10; 3 – рН 11.

рН устойчивы в процессе синтеза и в растворах слабых электролитов. Микрофотографии частиц и гистограммы распределения их по размерам приведены на рис. 13.

Таким образом, полимеризация стирола в присутствии нерастворимых в воде кремнийорганических ПАВ является перспективным способом синтеза функциональных, агрегативно устойчивых полимерных суспензий с узким распределением по размерам.

Полученные результаты позволили сформулировать специфические особенности протекания гетерофазной полимеризации мало растворимых в воде мономеров в присутствии кремнийорганических ПАВ, нерастворимых в воде.

Это:

- длительные периоды формирования полимерно-мономерных частиц, которые проявляются в виде «индукционных периодов» на кривых конверсия – время (~15 мин);
- постоянство диаметров частиц, начиная с низкой конверсии мономеров и до полного превращения мономера в полимер, при сохранении узкого распределения по размерам;
- увеличение диаметра полимерно-мономерных частиц с повышением концентрации кремнийорганического ПАВ;
- возможность синтеза устойчивых в процессе синтеза полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам при низкой концентрации ПАВ (0.5–1.0% мас. в расчете на мономер);
- возможность проводить эмульсионную или микросуспензионную полимеризации, используя кремнийорганические ПАВ с различной длиной силоксановой цепи;
- специфический механизм формирования межфазного адсорбционного слоя на поверхности полимерно-мономерных частиц: вытеснение ПАВ из объема полимерно-мономерных частиц в поверхностный слой из-за их несовместимости и их поверхностно-активных свойств. Повышение прочности межфазных адсорбционных слоев за счет образования высокомолекулярного полимера на границе раздела фаз при иницировании полимеризации из надмолекулярных структур ПАВ.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-12251 офу\_м и № 16-33-60194).*

#### Список литературы:

1. Gritskova I.A., Adebayo G.B., Krasheninnikova Y.G., Kaminsky V.A. // *Colloid & Polymer Sci.* 1998. V. 276. Iss. 12. P. 1068–1077.
2. Yanul' Yu.B. Synthesis of functional polymeric suspensions in the presence of oligomeric peroxyesters: PhD Thesis. Moscow, 1992.
3. Gritskova I.A., Zhdanov A.A., Chirikova O.V., Schegolikhina O.I. // *Dokl. Akad. Nauk (Russ. Ed.)*. 1994. V. 334. P. 57–59.
4. Gritskova I.A., Kopylov V.M., Simakova G.A., Gusev S.A., Markuze I.Yu., Levshenko E.N. // *Polym. Sci. B*. 2010. V. 52. № 9-10. P. 542–548.
5. Shragin D.I., Gritskova I.A., Kopylov V.V., Milushkova E.V., Zlydneva L.A., Levachev S.M. // *Silicon*

2015. V. 7. № 2. P. 217–227.

6. Gritskova I.A., Papkov V.S., Krasheninnikova I.G., Evtushenko A.M. // *Polym. Sci. A*. 2007. V. 49. № 3. P. 235–241.
7. Zana R. Novel surfactants // In: *Dimeric (gemini) surfactants* / Ed. K. Holmberg. New York: Marcel Dekker, 1998. 241 p.
8. Castro M.J.L., Kovensky J., Fernandez C.A. // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 7. P. 2477–2482.
9. Zana R., Xia J. Gemini surfactants: synthesis, interfacial and solution – phase behavior, and applications. New York, Basel: Marcel Dekker, Inc., 2004. 345 p.
10. Sekhon B. S. // *Resonance*. 2004. V. 9. Iss. 3. P. 42–49.
11. Грицкова И.А., Чадаев П.Н., Шрагин Д.И., Левшенко Е.Н., Злыднева Л.А., Волкова Е.В., Рассоха Н.В. // *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. № 9. С. 70–73.
12. Грицкова И.А., Левшенко Е.Н., Мансурова Е.Р., Хачатурян И.В., Прокопов Н.И., Симакова Г.А., Копылов В.М. // *Вестник МИТХТ*. 2008. Т. 3. № 5. С. 111–114.
13. Solodukhina N.M., Zlydneva L.A., Levshenko E.N., Myagkova M.A., Gritskova I.A. // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2012. V. 48. № 9. P. 740–745.
14. Грицкова И.А., Жаченков С.В., Царькова М.С., Левачев С.М., Симакова Г.А., Хаддаж М., Прокопов Н.И. // *Высокомолек. соединения. Сер. А*. 2011. Т. 53. № 11. С. 1994–2004.
15. Грицкова И.А., Вирасурия С., Любимская Р.А., Яковлева И.М., Симакова Г.А. // *Коллоидный журн.* 1988. Т. 50. № 3. С. 562–566.
16. Каданцева А.И., Грицкова И.А., Крашенинникова И.Г. // *Пластические массы*. 2012. № 8. С. 26–29.
17. Gritskova I.A., Chirikova O.V., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A. // *Colloid J.* 1995. V. 57. P. 25–28.
18. Грицкова И.А., Чирикова О.В., Хачатурян И.В., Жданов А.А. // *Высокомолек. соединения. Сер. А*. 1994. Т. 36. № 7. С. 1205–1208.
19. Chalykh A.E., Gerasimov V.K., Prokopov N.I., Gritskova I.A. // *Polym. Sci. Ser. A*. 1996. V. 38. № 11. P. 1888–1892.
20. Gerasimov V.K., Chalykh A.E., Aliev A.D., Trankina E.S., Gritskova I.A. // *Polym. Sci. A*. 2001. V. 43. № 11. P. 1941–1949.
21. Gritskova I.A., Malakhova Yu.N., Kopylov V.M., Shragin D.I., Milushkova E.V., Buzin A.I., Ezhova A.A., Lukashevich A.D., Levachev S.M., Prokopov N.I. // *Polym. Sci. B*. 2015. V. 57. № 6. P. 560–566.
22. Волкова Е.В., Грицкова И.А., Гусев С.А., Лукашевич А.Д., Гусев А.А., Левшенко Е.Н., Злыднева Л.А., Социлина К.О. // *Биотехнология*. 2012. № 4. С. 74–75.
23. Solodukhina N.M., Zlydneva L.A., Levshenko E.N., Myagkova M.A., Gritskova I.A. // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2012. V. 48. № 9. P. 740–745.
24. Gritskova I.A., Kadantseva A.I., Krasheninnikova I.G., Evtushenko A.M. // *Polym. Sci. B*. 2006. V. 48. № 11-12. P. 339–342.