

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПАВ,
ПРИМЕНЯЕМЫХ В СИНТЕЗЕ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ЛАТЕКСОВ**

**И.А. Грицкова¹, профессор, А.А. Амеличев^{1,@}, аспирант, О.А. Сацкевич²,
магистрант, А.В. Школьников¹, магистрант, А.А. Ежова¹, аспирант,
Г.А. Симакова¹, профессор, В.А. Васнёв³, д.х.н., Н.А. Лобанова¹, ассистент,
Б.А. Измайлов³, профессор**

¹Кафедра химии и технология высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва, 119571 Россия

²Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва, 117198 Россия

³Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН
(ИНЭОС РАН), Москва, 119991 Россия

@Автор для переписки, e-mail: amelichev.88@mail.ru

Синтез полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам является актуальной проблемой в современной науке. Полимерные микросферы применимы в различных отраслях химии, фармацевтики, биологии и медицины, в качестве носителей биолигандов при создании диагностических тест-систем. В работе приведены данные по изучению коллоидно-химических характеристик нерастворимых в воде фторированных кремнийорганических поверхностно-активных веществ (ПАВ) и кинетики процесса полимеризации в их присутствии. Изучение реологии данных веществ позволило определить наиболее подходящее ПАВ для формирования прочного межфазного адсорбционного слоя при образовании полимерно-мономерных частиц в процессе полимеризации. Способность фторированных кремнийорганических ПАВ образовывать стабильные полимерные суспензии была доказана при проведении гетерофазной полимеризации виниловых мономеров. Полученные полимерные суспензии характеризовались узким распределением частиц по размерам, а также высокой агрегативной устойчивостью в процессе синтеза и при хранении.

Ключевые слова: кремнийорганические ПАВ, синтез полистирольных латексов, гетерофазная полимеризация, носитель биолигандов, коллоидно-химические характеристики.

**COLLOID-CHEMICAL PROPERTIES OF SILICONE SURFACTANTS
USED IN THE SYNTHESIS OF POLYSTYRENE LATEXES**

**I.A. Gritskova¹, A.A. Amelichev^{1,@}, O.A. Satskevich², A.V. Shkolnikov¹,
A.A. Ezhova¹, G.A. Simakova¹, V.A. Vasnyov³, N.A. Lobanova¹, B.A. Izmaylov³**

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

²Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, 119571 Russia

³Nesmeyanov Institute of Organometallic Compounds RAS (INEOS), Moscow, 119991 Russia

@Corresponding author e-mail: amelichev.88@mail.ru

The synthesis of polymeric suspensions with a narrow particle size distribution is an urgent problem in modern science. The resulting polymeric microspheres are applicable in various fields of chemistry, pharmaceuticals, biology and medicine. In particular, they can be used as carriers of bioligands to create diagnostic test systems. This article presents the results of a study on the colloid-chemical characteristics of water-insoluble fluorinated silicone surfactants and

kinetics of the polymerization process in their presence. The results were compared with data from studies on the properties of surfactants of similar structure not containing fluorine atoms in their structure. Studying these substances' rheology enabled to determine the most suitable surfactants for adsorption forming a strong interfacial layer during the formation of polymer-monomer particles during the polymerisation. The ability of fluorinated silicone surfactants to form a stable polymeric slurry was proved during heterophase polymerization of vinyl monomers. The resulting polymeric suspensions were characterized by a narrow particle size distribution and high aggregative stability during the synthesis and in storage.

Keywords: organosilicon surfactants, synthesis of polystyrene latexes, heterophase polymerization, bioligand carrier, colloid-chemical characteristics.

Введение

Проблема синтеза полимерных суспензий с частицами определенного диаметра и узким распределением по размерам весьма актуальна ввиду того, что область их применения чрезвычайно широка [1–3].

Особый интерес представляют полимерные суспензии для биологии и медицины, где частицы суспензии могут быть использованы вместо эритроцитов в качестве носителей биолигандов [4, 5].

Данные суспензии должны характеризоваться узким распределением по размерам, иметь средний диаметр частиц в интервале 0.4–5.0 мкм, быть устойчивыми в физиологических растворах, в которых осуществляются иммунологические реакции, и содержать на своей поверхности функциональные группы для ковалентного связывания с функциональными группами биолиганда.

Таким требованиям соответствуют полимерные микросферы, полученные гетерофазной полимеризацией виниловых мономеров в присутствии нерастворимых в воде кремнийорганических ПАВ, спо-

собных образовывать прочные межфазные слои на поверхности полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), начиная с низких конверсий мономера [5–9].

Экспериментальная часть

В данной работе были изучены нерастворимые в воде фторированные кремнийорганические ПАВ (табл. 1), содержащие разное количество групп $-\text{CF}_2$ (ПАВ-1–ПАВ-4). Предполагали, что в их присутствии будут получены устойчивые полимерные суспензии, содержащие полимерные микросферы с узким распределением по размерам в широком интервале значений диаметров. Полученные результаты были сравнены с данными исследований свойств ПАВ аналогичного строения, не содержащего в своей структуре атомов фтора (ПАВ-5).

Гетерофазную полимеризацию виниловых мономеров в присутствии малорастворимых в воде кремнийорганических ПАВ, не содержащих и содержащих атомы фтора, проводили при следующих условиях: температура полимеризации $80 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (в случае полимери-

Таблица 1. Кремнийорганические ПАВ

№ ПАВ	Число атомов F	Название	Формула	Мол. масса
1	9	Ундекаэтоксигексасилоксан(три(2,2,2-трифторэтоксигексасилоксан))	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} - \left[\begin{array}{c} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_3 - \left[\begin{array}{c} \text{O C H}_2\text{C F}_3 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_3 - \text{C}_2\text{H}_5$	927.3
2	36	Ундекаэтоксигексасилоксан(1Н, 1Н, 7Н-перфторгепта-1-окси)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} - \left[\begin{array}{c} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_3 - \left[\begin{array}{c} \text{O C H}_2(\text{C F}_2)_5\text{C F}_2\text{H} \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_3 - \text{C}_2\text{H}_5$	1281.5
3	39	Ундекаэтоксигексасилоксан(1Н, 1Н-перфторгепта-1-окси)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} - \left[\begin{array}{c} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_3 - \left[\begin{array}{c} \text{O C H}_2(\text{C F}_2)_5\text{C F}_3 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_3 - \text{C}_2\text{H}_5$	1297.4
4	51	Ундекаэтоксигексасилоксан(1Н, 1Н-перфторнона-1-окси)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} - \left[\begin{array}{c} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_3 - \left[\begin{array}{c} \text{O C H}_2(\text{C F}_2)_7\text{C F}_3 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_3 - \text{C}_2\text{H}_5$	1445.5
5	0	Ундекаэтоксигексасилоксан(гексадецилоксигексасилоксан)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} - \left[\begin{array}{c} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_3 - \left[\begin{array}{c} \text{O C}_{16}\text{H}_{33} \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_3 - \text{C}_2\text{H}_5$	1468.5

зации винилацетата температура $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$); объемное соотношение мономер/вода 1:9; концентрация инициатора, в качестве которого использовали персульфат калия – 1% мас. в расчете на мономер; концентрация ПАВ – 1% мас. в расчете на мономер.

Результаты и их обсуждение

Поскольку эти вещества (см. табл. 1) представляют собой новые виды ПАВ, то в первую очередь

необходимо было изучить их коллоидно-химические свойства и способность образовывать устойчивые исходные эмульсии мономеров.

Работа была начата с изучения межфазного натяжения на границе толуольный раствор ПАВ/вода методом отрыва кольца [10]. Изотермы межфазного натяжения приведены на рис. 1.

Коллоидно-химические свойства ПАВ приведены в табл. 2.

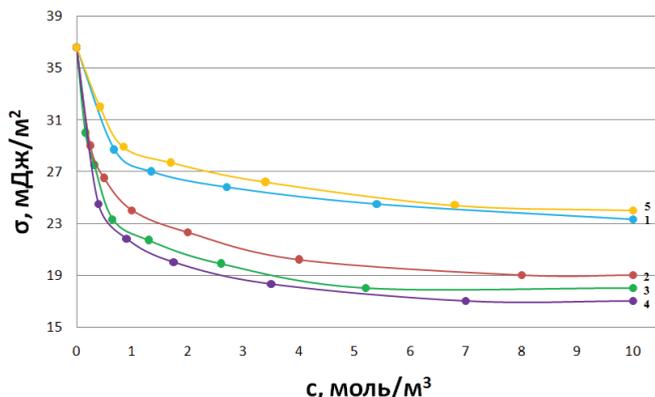


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения фторированных кремнийорганических ПАВ с разным содержанием групп $-\text{CF}_2$: 1 – ПАВ-1 (9 атомов фтора); 2 – ПАВ-2 (36 атомов фтора); 3 – ПАВ-3 (39 атомов фтора); 4 – ПАВ-4 (51 атом фтора); 5 – ПАВ-5 (не содержит атомов фтора).

Таблица 2. Коллоидно-химические свойства адсорбционных слоев ПАВ на границе толуол/вода при $T \approx 24^\circ\text{C}$

№ ПАВ	$\sigma_{12\text{min}}$, мН/м	ККА, моль/м ³	Поверхностная активность $g \times 10^{-2}$, мН·м ² /моль	$\Gamma_{\text{макс}} \times 10^{-6}$, моль/м ²	Площадь, занимаемая молекулой, $\sigma_0 \times 10^{-18}$, м ²	Толщина слоя, $\delta \times 10^{-10}$, м
1	23	0.8	1.8	5.4	0.31	52
2	19	0.4	3.8	6.5	0.26	87
3	18	0.4	5.8	7.5	0.22	101
4	17	0.4	6.7	7.9	0.21	109
5	24	0.8	1.6	5.1	0.33	78

Видно, что все ПАВ проявляют поверхностную активность и понижают межфазное натяжение. Наиболее высокую поверхностную активность (6.7×10^2 и 5.8×10^2 мДж·м/моль соответственно) проявляют высокофторированные поверхностно-активные вещества, содержащие 39 и 51 атомов фтора (ПАВ-3 и ПАВ-4). ПАВ, не содержащий в своей структуре атомов фтора (ПАВ-5), характеризуется значением поверхностной активности, равным 1.6×10^2 мН·м²/моль.

Высокофторированные ПАВ-3 и ПАВ-4 характеризуются наибольшей величиной адсорбции – 7.5×10^{-6} и 7.9×10^{-6} моль/м² соответственно. Толщина межфазного адсорбционного слоя, образованного на межфазной границе, составляет 101×10^{-10} и 109×10^{-10} м соответственно, что значительно выше значения для ПАВ-5, не содержащего в своей структуре атомов фтора.

Концентрация ПАВ, при которой достигается минимальное значение межфазного натяжения, соответствует завершению формирования межфазного адсорбционного слоя.

Анализ результатов расчета по модели Ленгмюра показал, что площади, приходящиеся на молекулу ПАВ-5, не содержащего атомов фтора, и фторированного ПАВ, в состав молекулы которого входит три группы $-\text{CF}_2$ (ПАВ-1), близки по значениям и много больше наблюдаемых для высокофторированных ПАВ. Это означает, что высокофторированные ПАВ ассоциированы, и в их присутствии имеет место полислойная адсорбция. Это предположение подтверждается данными, полученными при изучении ленгмюровских пленок под углом Брюстера. На микрофотографиях (рис. 2) видно, что при высоких степенях сжатия пленки происходит образова-

ние агрегатов, из которых формируются кластерные структуры и межфазный слой на границе раздела фаз.

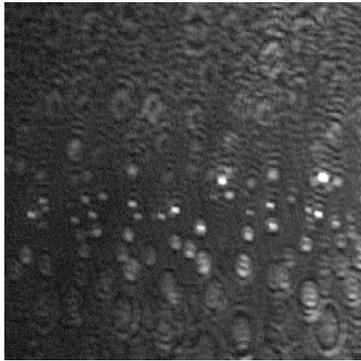


Рис. 2. Оптические микрофотографии под углом Брюстера при сжатии ленгмюровских пленок для ПАВ-4, содержащего 51 атом фтора, до значения $\pi = 9.9 \text{ мН м}^{-1}$.

Увеличение содержания групп $-\text{CF}_2$ в молекуле ПАВ приводит к ее компактизации, что может быть причиной уменьшения величины межфазного натяжения. Полислойная адсорбция ПАВ не позволяет определить истинное значение толщины слоя, и приведенные в табл. 2 значения толщины межфазного слоя являются теоретическими значениями, вычисленными по модели Ленгмюра для обычного типа ПАВ.

Устойчивость стирольных эмульсий, содержащих растворенные ПАВ с наибольшим количеством атомов фтора, при их концентрации 1% и при объемном соотношении водной и углеводородной фаз, равной соответственно 1:4, оказалась невысокой, и они разрушались в течение 5-10 мин. Стабильность

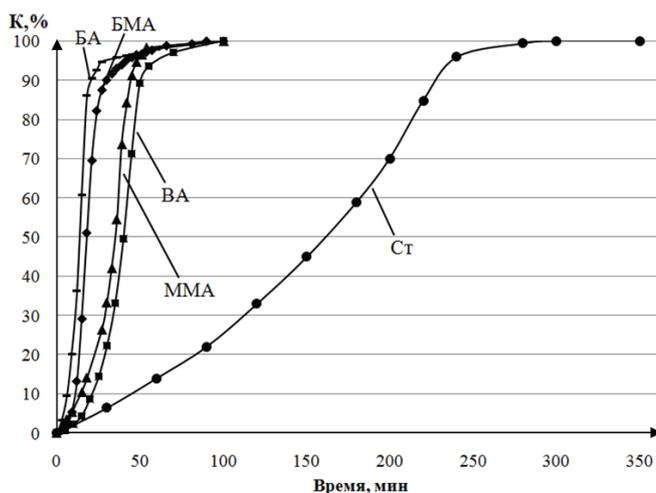


Рис. 3. Кривые конверсия–время, полученные при полимеризации виниловых мономеров в присутствии ПАВ-5 (отсутствуют атомы фтора).

эмульсий существенно возрастала при растворении в углеводородной фазе полистирола с молекулярной массой $M_w = 355000$, взятого в количестве 1% мас.

С использованием метода закручивания стеклянного диска, помещенного на границу вода/толуольный раствор ПАВ (1%), на приборе эластоэксиметра Ребиндера-Трапезникова была оценена прочность межфазного адсорбционного слоя на границе вода/толуольный раствор ПАВ-3, содержащего 39 атомов фтора, в присутствии полистирола и в его отсутствие. Предельное напряжение сдвига, характеризующее прочность слоя в первом случае, составляло величину, равную $P_{rs} = 5 \times 10^{-3} \text{ мН/м}$, а во втором случае было малым и составило $P_{rs} = 1 \times 10^{-3} \text{ мН/м}$. Время формирования межфазного адсорбционного слоя составляло 20 мин.

Можно предполагать, что при проведении гетерофазной полимеризации образующийся при иницировании полимеризации на границе раздела фаз полистирол высокомолекулярной массы вместе с ПАВ будет участвовать в формировании межфазного адсорбционного слоя и повышать стабильность полимерно-мономерных частиц.

Кинетические кривые конверсия–время, полученные в присутствии ПАВ-5 показаны на рис. 3 и 4. Видно, что процесс полимеризации бутилакрилата, бутилметакрилата, винилацетата, метилметакрилата в обоих случаях характеризуется практически одинаковой высокой скоростью в соответствии с реакционной способностью радикалов и мономеров, начиная с ранних конверсий мономера. Общее время полимеризации бутилакрилата, бутилметакрилата, винилацетата, метилметакрилата до полной конверсии мономеров не превышает 3.5 ч и стирола – 7 ч.

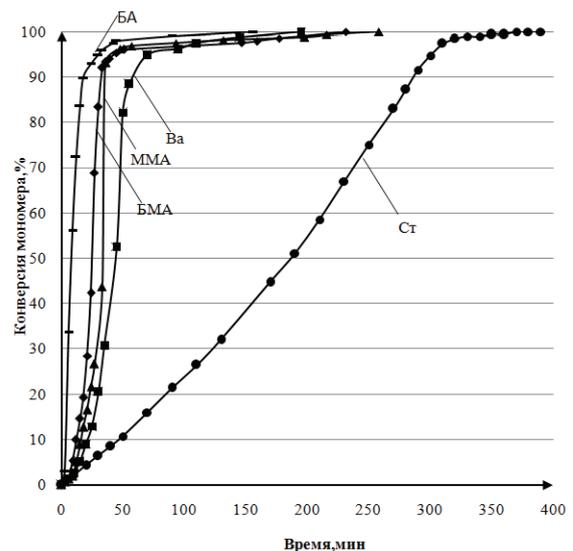


Рис. 4. Кривые конверсия–время, полученные при полимеризации виниловых мономеров в присутствии кремнийорганического ПАВ-4 (содержит 51 атом фтора).

Характеристики синтезированных полимерных суспензий представлены в табл. 3 и 4.

Все полученные полимерные суспензии характеризуются высокой агрегативной устойчивостью, о чем свидетельствует отсутствие коагулюма в реакционной системе. Диаметры микросфер находятся в интервале от 0.38 до 0.70 мкм, при этом полимерные суспензии характеризуются узким распределением частиц по размерам.

На рис. 5 и 6 приведены гистограммы распределения частиц по размерам и микрофотографии полимерных суспензий, полученных при полимеризации мономеров различной природы в присутствии кремнийорганических ПАВ, не содержащих и содержащих атомы фтора. Видно, что в присутствии обоих типов ПАВ образуются полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам и близкими значениями диаметров.

Таблица 3. Характеристики полимерных суспензий, стабилизированных нефторированным ПАВ-5

Мономер	Скорость полимеризации		d, мкм	ζ-потенциал, mV	D _w /D _n	Коагулюм
	V _n , %/мин	V _n × 10 ⁶ , моль/л·с				
Стирол	0.33	0.47	0.70	-13.1	1.002	-
Винилацетат	1.15	2.09	0.62	-7.79	1.006	-
Метилметакрилат	1.39	2.18	0.38	-24.8	1.094	-
Бутилметакрилат	2.63	2.76	0.40	-21.0	1.138	-
Бутилакрилат	2.97	3.45	0.46	-11.6	1.015	-

Таблица 4. Характеристики полимерных суспензий, стабилизированных фторированным ПАВ-4, содержащим в своей структуре 51 атом фтора

Мономер	Скорость полимеризации		d, мкм	ζ-потенциал, mV	D _w /D _n	Коагулюм
	V _n , %/мин	V _n × 10 ⁶ , моль/л·с				
Стирол	0.31	0.46	0.55	-15.9	1.013	-
Винилацетат	1.10	1.99	0.32	-14.9	1.052	-
Метилметакрилат	1.37	2.14	0.39	-22.2	1.245	-
Бутилметакрилат	2.21	2.32	0.42	-23.4	1.188	-
Бутилакрилат	2.53	2.69	0.58	-21.6	1.002	-

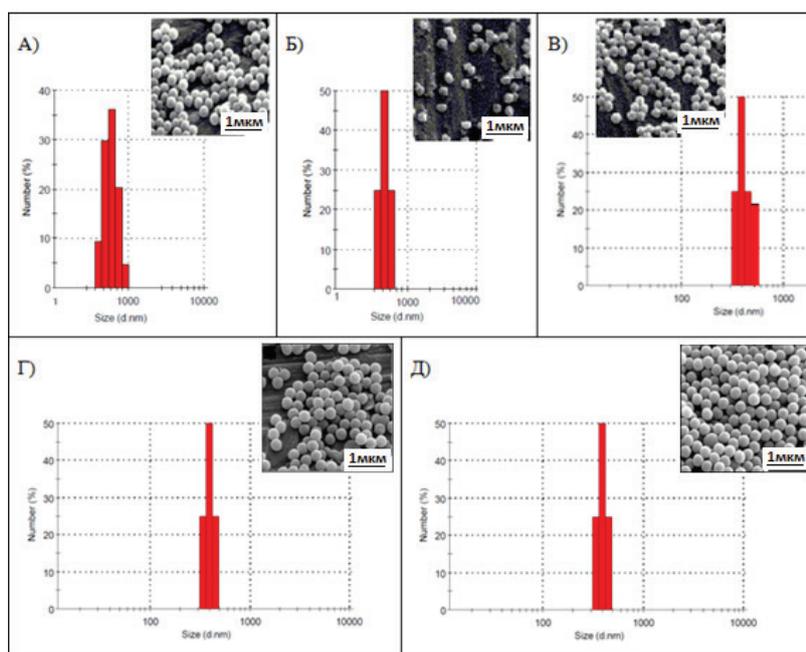


Рис. 5. Гистограммы распределения по размерам и микрофотографии полимерных частиц разной природы, полученных в присутствии ПАВ-5, не содержащего атомов фтора: А – стирол, Б – бутилакрилат, В – бутилметакрилат, Г – метилметакрилат, Д – винилацетат.

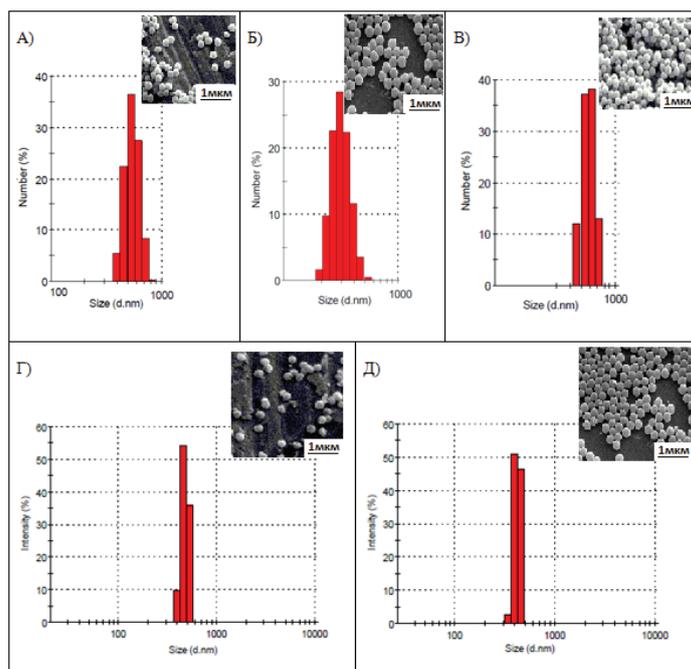


Рис. 6. Гистограммы распределения по размерам и микрофотографии полимерных частиц разной природы, полученных в присутствии ПАВ-4, содержащего 51 атом фтора:
А – стирол, Б – винилацетат, В – метилметакрилат, Г – бутилметакрилат, Д – бутилакрилат.

Выводы

Полученные результаты позволяют рекомендовать фторированные кремнийорганические вещества в качестве ПАВ для синтеза полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам, устойчи-

вых в процессе синтеза и при хранении, с диаметрами в интервале 0.3–0.8 мкм. Полученные полимерные суспензии могут быть использованы также для получения гидрофобных покрытий на различных материалах, а полимерные микросферы – в качестве носителей биоллигандов при создании диагностических тест-систем.

Список литературы:

1. De La Vega J.C., Elischer P., Schneider T., Häfeli U.O. // *Nanomedicine*. 2013. V. 8. № 2. P. 265–285.
2. Грицкова И.А., Прокопов Н.И., Быков В.А. Полимерные микросферы в диагностике: учебное пособие. М.: МИТХТ, 2004. 137 с.
3. Kawaguchi H. // *Progress in Polymer Science*. 2003. V. 282. P. 7–13.
4. Brown D.M. *Drug Delivery Systems in Cancer Therapy*. New York: Humana Press, 2004. 390 p.
5. Волкова Е.В., Грицкова И.А., Гусев С.А., Лукашевич А.Д., Гусев А.А., Левшенко Е.Н., Злыднева Л.А., Сочилина К.О. // *Биотехнология*. 2012. № 4. С. 74–81.
6. Чирикова О.В., Грицкова И.А., Щеголихина О.И., Жданов А.А. // *Доклады РАН*. 1994. Т. 334. № 1. С. 57–61.
7. Жданов А.А., Грицкова И.А., Чирикова О.В., Щеголихина О.И. // *Коллоидный журнал*. 1995. Т. 57. № 1. С. 30–33.
8. Derkach S.R., Dyakina T.A., Petrova L.A., Levachov S.M. // *Progress in Colloid and Polymer Science*. 2010. V. 138. P. 109–114

References:

1. De La Vega J.C., Elischer P., Schneider T., Häfeli U.O. // *Nanomedicine*. 2013. V. 8. № 2. P. 265–285.
2. Gritskova I.A., Prokopov N.I., Bykov V.A. *Polimernye mikrosfery v diagnostike (Polymer microspheres in the diagnosis): Textbook*. M., 2004. 137 p. (in Russ.)
3. Kawaguchi H. // *Progress in Polymer Science*. 2003. V. 282. P. 7–13.
4. Brown D.M. *Drug Delivery Systems in Cancer Therapy*. New York: Humana Press, 2004. 390 p.
5. Volkova E.V., Gritskova I.A., Gusev S.A., Lukashevich A.D., Gusev A.A., Levshenko E.N., Zlydneva L.A., Sochilina K.O. // *Biotechnologiya (Biotechnology)*. 2012. № 4. P. 74–81. (in Russ.)
6. Chirikova O.V., Gritskova I.A., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A. // *Reports of the Russian Academy of Sciences*. 1994. V. 334. № 1. P. 57–61. (in Russ.)
7. Zhdanov A.A., Gritskova I.A., Chirikova O.V., Shchegolikhina O.I. // *Colloid Journal*. 1995. V. 57. № 1. P. 30–33. (in Russ.)
8. Derkach S.R., Dyakina T.A., Petrova L.A., Levachov S.M. // *Progress in Colloid and Polymer Science*. 2010. V. 138. P. 109–114

9. Shragin D.I., Gritskova I.A., Kopylov V.M., Milushkova E.V., Zlydneva L.A., Levachev S.M. // *Silicone*. 2015. V. 7. P. 217–227.

10. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / под ред. С.С. Воюцкого и Р.М. Панич. М.: Химия, 1974. С. 66–71.

Science. 2010. V. 138. P. 109–114.

9. Shragin D.I., Gritskova I.A., Kopylov V.M., Milushkova E.V., Zlydneva L.A., Levachev S.M. // *Silicone*. 2015. V. 7. P. 217–227.

10. Praktikum po kolloidnoj khimii i ehlektronnoj mikroskopii (Workshop on colloid chemistry and electron microscopy) / Ed. by S.S. Voyutskiy and R.M. Panich. M.: Khimiya, 1974. P. 66–71.