

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.538.141

**ГЕТЕРОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА
В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭФИРПОЛИОЛА BOLTORN**

© 2020 г. В. И. Гомзяк^{a,b,*}, Н. Е. Артамонова^b, И. Д. Ковтун^b,
Р. А. Камышинский^{a,c}, И. А. Грицкова^b, С. Н. Чвалун^{a,b}

^a Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”
123182 Москва, пл. академика Курчатова, 1, Россия

^b МИРЭА – Российский технологический университет
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
119571 Москва, пр. Вернадского, 78, Россия

^c Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук
119333 Москва, Ленинский пр., 59, Россия

*e-mail: vgomzyak@gmail.com

Поступила в редакцию 17.05.2019 г.

После доработки 04.06.2019 г.

Принята к публикации 18.06.2019 г.

В настоящей работе представлены данные по исследованию полимеризации стирола в эмульсиях, стабилизированных биоразлагаемым малорастворимым в воде полиэфирполиолом 2,2-*бис*-(метиллол)пропионовой кислоты (полиэфир BOLTORN Н-40). Изучено влияние условий синтеза на кинетические закономерности полимеризации. Результаты проанализированы в сравнении с полученными ранее в аналогичных условиях, но в присутствии водорастворимых поверхностно-активных веществ.

DOI: 10.31857/S2308113919050048

Актуальным направлением в области высокомолекулярных соединений является синтез полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам, которые широко применяются для создания диагностических тест-систем и матриц для выращивания клеток. К полимерным суспензиям, используемым в биотехнологии и медицине, сформулированы следующие обязательные требования: устойчивость полимерных суспензий в процессе синтеза, определенный диаметр частиц с узким распределением по размерам (1–5 мкм), наличие функциональных групп на поверхности микросфер, способных ковалентно связываться с функциональными группами биополимера, устойчивость при хранении в широком интервале pH [1–4].

В последние годы заметно возрос интерес к использованию в качестве стабилизаторов биоразлагаемых поверхностно-активных веществ. К числу таких соединений могут быть отнесены блок-сополимеры линейного и сверхразветвленного строения, полученные на основе алифатических полиэфиров, гидрофобные блоки которых представлены (со)полимерами на основе α -гидроксикислот (молочной, гликолевой и других), а гидрофильные – полиэтиленоксидом или олигоглицерином [5–11]. Хотя теоретический и прак-

тический интерес, проявляемый к стабилизаторам такого типа, значительный, поскольку появляется возможность варьирования их гидрофильно-липофильного баланса и скорости биоразложения в широком диапазоне, в литературе практически отсутствуют сведения об их использовании в качестве ПАВ [12–15].

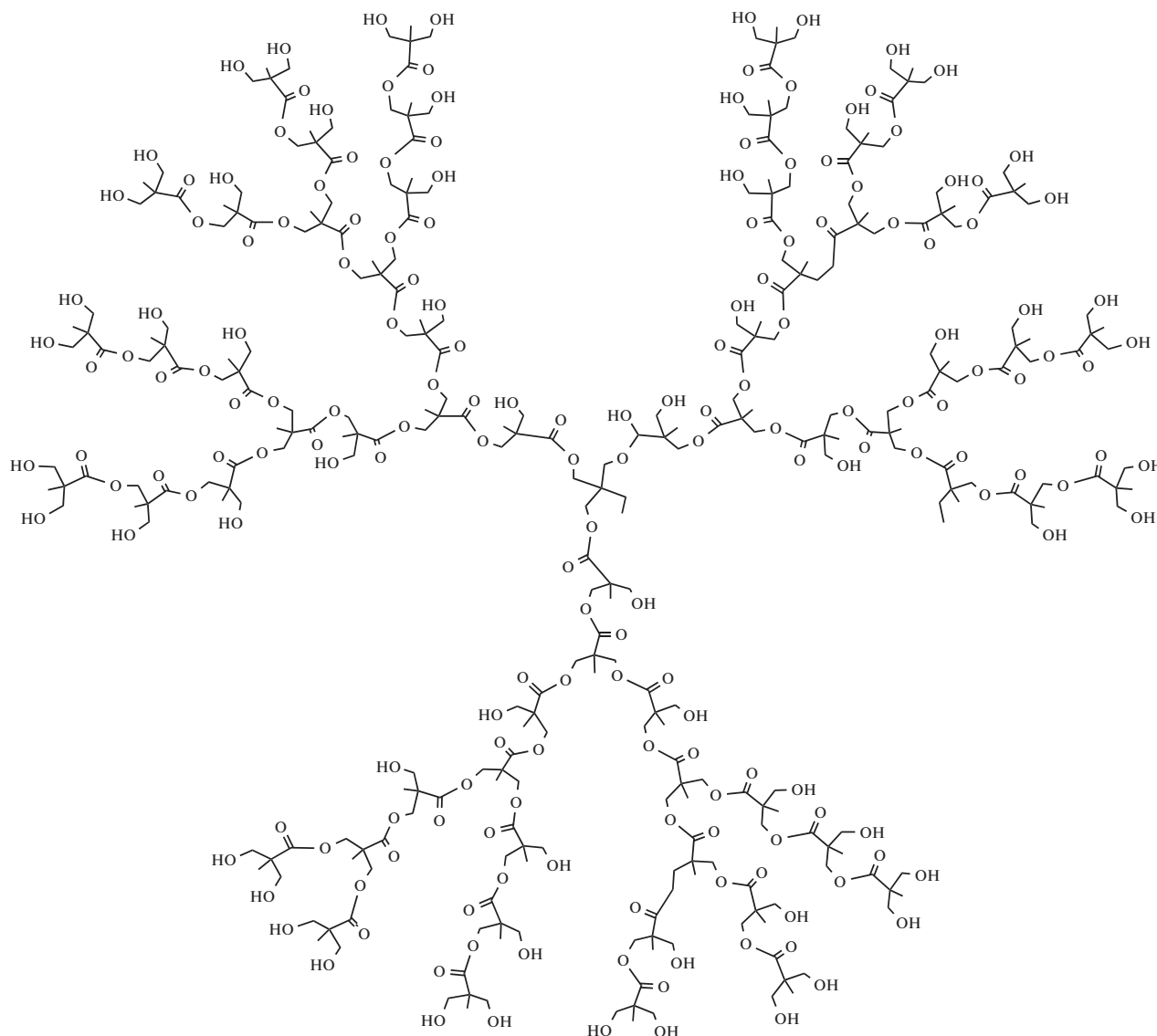
В настоящей работе представлены результаты исследований кинетических закономерностей полимеризации стирола, выбранного в качестве модельного мономера, в присутствии полиэфира Boltorn. В ранее представленной работе [16] было показано, что полиэфирполиол 2,2-*бис*-метиллолпропионовой кислоты (полиэфир Boltorn) характеризуется поверхностно-активными свойствами и снижает межфазное натяжение на границе хлороформ–вода до $\sigma_{1,2} \sim 18$ мДж/м². Анализ коллоидно-химических свойств Boltorn показал, что он может быть использован в качестве стабилизатора частиц полимерных суспензий при гетерофазной полимеризации виниловых мономеров. Также проведено сравнение свойств полистирола, полученного в присутствии полиэфира Boltorn и обычно применяемых ионогенных и неионных ПАВ, и оценен диапазон размеров частиц, которые можно синтезировать в присутствии полиэфира Boltorn.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол фирмы “Aldrich” с содержанием основного вещества $\geq 99\%$ очищали от стабилизатора перегонкой в вакууме и использовали фракцию с температурой кипения 41°C (при давлении 2.1 кПа). Персульфат калия (ПСК) фирмы “Sig-

ma-Aldrich” с содержанием основного вещества 99.9% и толуол квалификации х.ч. применяли без дополнительной очистки.

Полиэфирполиол марки Boltorn H40 фирмы “Perstorp Group” использовали после трехкратного переосаждения в системе ацетон–гексан:



Синтез полимерных суспензий и исследование кинетики полимеризации осуществляли по стандартным методикам, описанным в работе [17].

Размер частиц полимерных суспензий определяли методом фотонной корреляционной спектроскопии на анализаторе частиц “Zetasizer Nano ZS” фирмы “Malvern” (Великобритания) [18].

Морфологию поверхности микрочастиц изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) “Versa 3D DualBeam” (FEI, США) в режиме высокого вакуума. Изображения получали с использованием детектора вторичных

электронов при ускоряющем напряжении $U = 10$ кВ. Для приготовления образцов 30 мкл раствора полимерных суспензий наносили на кремниевую подложку и высушивали их в вакууме. По данным СЭМ с помощью программного обеспечения Fiji [19] получали распределение частиц по размерам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по исследованию поли-

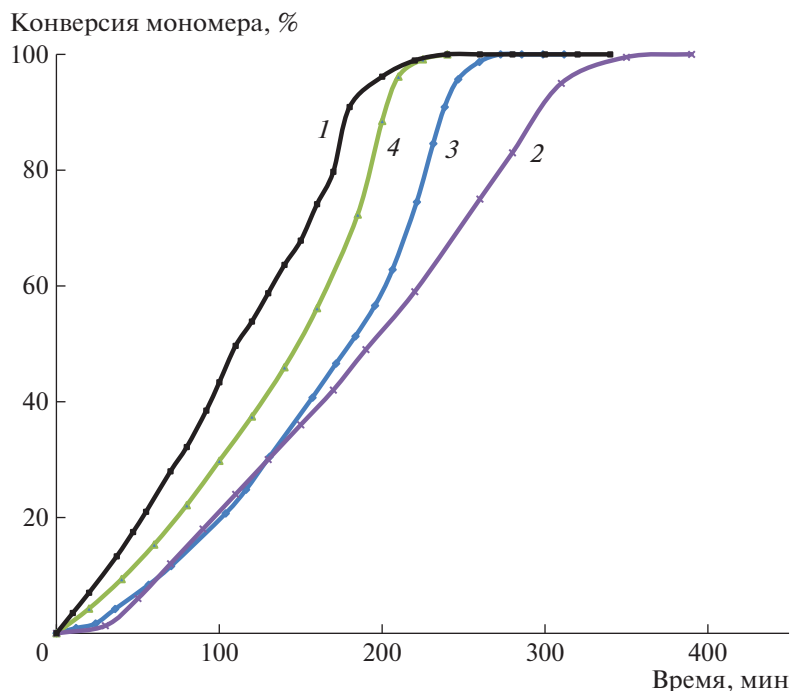


Рис. 1. Кривые конверсия–время, полученные при полимеризации стирола при 80°C (объемное соотношение стирол : вода = 1 : 9, [ПАВ] = 1.0 мас. %, [ПСК] = 1.0 мас. %) в присутствии Voltorn Н-40 (1), Плуороник Р-123 (2), ПДМС–ПЭО (3) и ПООСБ (4).

меризации виниловых мономеров в присутствии нерастворимых в воде ПАВ позволяет рассматривать эти процессы как самостоятельный раздел в области гетерофазной полимеризации. Это обусловлено необычным поведением нерастворимого в воде ПАВ – образованием прямой эмульсии типа “масло в воде” и формированием адсорбционных слоев на поверхности полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), обеспечивающих устойчивость реакционной системы при значениях концентрации много меньше, чем при прочих равных условиях в присутствии растворимых в воде ПАВ, и образованием полимерной суспензии с узким распределением частиц по размерам.

Анализ многочисленных экспериментальных результатов привел к заключению, что наблюдаемые эффекты обусловлены особыми свойствами ПАВ: растворимостью в мономере, несовместимостью с образующимся в процессе полимеризации полимером, отсутствием растворимости в воде, высокой поверхностной активностью на границе мономерный раствор ПАВ–вода, и образованием ПМЧ по одному механизму – из микрокапель мономера.

Наличие этих свойств позволяет формировать межфазные адсорбционные слои на границе раздела фаз за счет адсорбции ПАВ из углеводородной фазы и принудительного вытеснения его образующимся полимером с начала полимеризации. Таким образом, практически весь ПАВ

оказывается сосредоточенным на границе раздела фаз, формируя структуру частиц типа “ядро-оболочка”.

С целью выяснения особенностей полимеризации стирола в присутствии нового вида ПАВ – нерастворимого в воде полиэфира Voltorn, необходимо было в первую очередь изучить зависимость скорости полимеризации, диаметров частиц и их распределения по размерам от конверсии мономера, объемного соотношения мономер : водная фаза, концентрации инициатора, ПАВ.

На рис. 1 приведены кинетические кривые зависимости конверсии мономера от времени. Видно, что полимеризация стирола в присутствии Voltorn протекает практически без индукционного периода, соответствующего стадии формирования ПМЧ из микрокапель мономера. Число микрокапель мономера в исходной эмульсии зависит от величины межфазного натяжения, $\sigma_{1,2}$, и от времени формирования в межфазных слоях ПМЧ структурно-механического и электростатического барьеров, определяющих их устойчивость.

Полимеризация протекает с постоянной скоростью до конверсии ~80%, а затем скорость процесса уменьшается из-за снижения концентрации мономера в ПМЧ. Полная конверсия мономера достигается за 6 ч.

Таблица 1. Свойства полистирольных суспензий, полученных при использовании разных стабилизаторов

ПАВ	Скорость полимеризации, %/мин	Средний диаметр частиц, мкм	Коэффициент полидисперсности	Коагулюм
Boltorn H-40	0.40	0.34	1.07	—
Плюроник Р-123	0.45	1.00	1.04	—
ПДМС–ПЭО	0.40	0.50	1.04	—
ПООСБ	0.50	0.60	1.01	—

Постоянство скорости полимеризации в таких процессах обычно объясняют протеканием двух процессов, компенсирующих изменение скорости полимеризации и приводящих к снижению концентрации мономера из-за его расхода на полимеризацию, повышению концентрации радикалов и, соответственно, скорости полимеризации за счет увеличения вязкости среды при повышении содержания полимера в объеме ПМЧ, уменьшению скорости реакции обрыва. Здесь необходимо учитывать, что в каплях мономера растворен ПАВ, т.е. уже в исходной эмульсии вязкость мономера повышена.

Инициирование полимеризации стирола персульфатом калия начинается в водной фазе (растворимость стирола в воде составляет 0.03%). Образующиеся олигомеры, в состав которых, согласно литературным данным, входит не менее трех звеньев стирола, представляют собой ПАВ, которые адсорбируются на поверхность капель, иницируя полимеризацию в поверхностных слоях ПМЧ [20].

В межфазном слое частиц формируется электростатический барьер устойчивости из концевых групп SO_4^{2-} полимерных цепей, фрагментов молекул инициатора, ориентированных в сторону водной фазы. Структурно-механический барьер стабилизации начинает формироваться в начале полимеризации из полимера, который образуется в поверхностных слоях капель и выпадает, так как вода является осадителем полимера, а затем из ПАВ, вытесняемого полимером в межфазный слой из-за их несовместимости.

Образующийся в процессе полимеризации в объеме капель полистирол несовместим с ПАВ и практически с самого начала полимеризации происходит принудительное его вытеснение полимером на границу раздела фаз и дальнейшее формирование межфазного слоя, прочность которого в значительной степени определяет устойчивость реакционной системы.

В межфазном слое ПМЧ образуется структурно-механический барьер с самого начала полимеризации, в формировании которого принимает участие полимер, образующийся в объеме полимерно-мономерных частиц и на границе раздела

фаз со стороны водной фазы, при инициировании полимеризации персульфатом калия, который составляет своеобразный каркас на поверхности ПМЧ. Кроме того, в формировании структурно-механического барьера стабилизации в межфазном слое ПМЧ участвует ПАВ, адсорбированный в поверхностном слое из объема капель мономера при образовании эмульсии мономера и принудительно вытесненный полимером в процессе полимеризации.

Как видно из данных табл. 1, значения скорости полимеризации и диаметров частиц близки, это предполагает то, что полимеризация в присутствии исследованных ПАВ протекает в сопоставимых условиях. Полимерно-мономерные частицы образуются из капель мономера при попадании в них радикалов из водной фазы и на их поверхности формируются прочные межфазные слои из полимерных ПАВ. Эти выводы подтверждаются отсутствием коагулюма и узким распределением частиц по размерам, т.е. высокой устойчивостью реакционной системы в процессе полимеризации. Все полимерные суспензии характеризуются идеальной сферичностью и узким распределением их частиц по размерам, диаметры частиц изменяются в интервале 0.3–1.0 мкм. Микрофотографии частиц представлены на рис. 2.

Для выяснения особенностей гетерофазной полимеризации стирола в присутствии полиэфирполиола Boltorn было изучено влияние концентрации стабилизатора и концентрации инициатора на кинетику процесса. Концентрацию инициатора (ПСК) изменяли от 0.5 до 2.0 мас. % в расчете на мономер, при постоянной концентрации стабилизатора Boltorn. Из кинетических кривых, представленных на рис. 3, видно, что полимеризация стирола протекает с постоянной скоростью, без индукционного периода, общее время полимеризации до полной конверсии мономера составляет от 310 до 370 мин. Характеристики синтезированных полистирольных суспензий представлены в табл. 2, микрофотографии приведены на рис. 4.

Влияние концентрации Boltorn на скорость полимеризации стирола, диаметры частиц и их распределение по размерам изучали при объемном соотношении мономер : водная фаза = 1 : 9

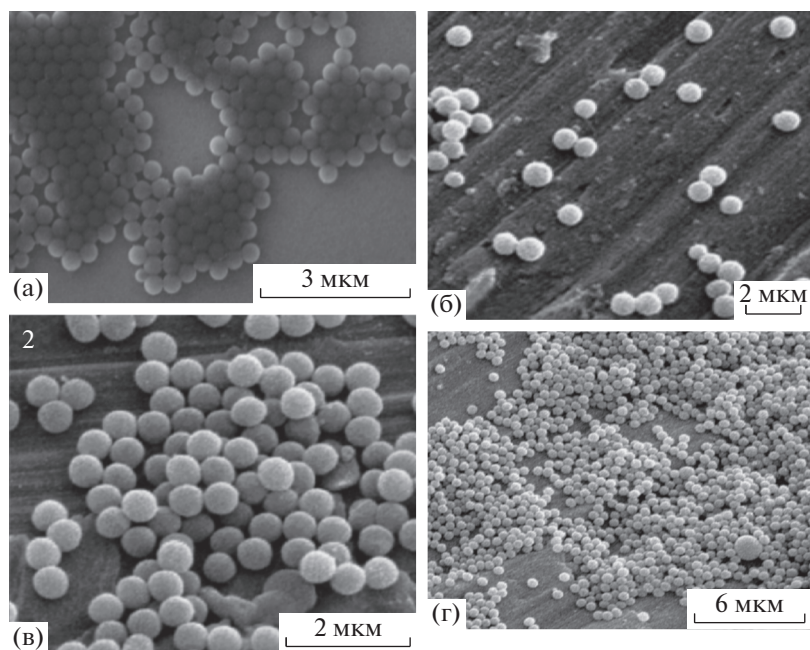


Рис. 2. Микрофотографии полученных полимерных суспензий при полимеризации стирола в присутствии Boltorn Н-40 (а), Плуороник Р-123 (б), ПДМС–ПЭО (в) и ПООСБ (г).

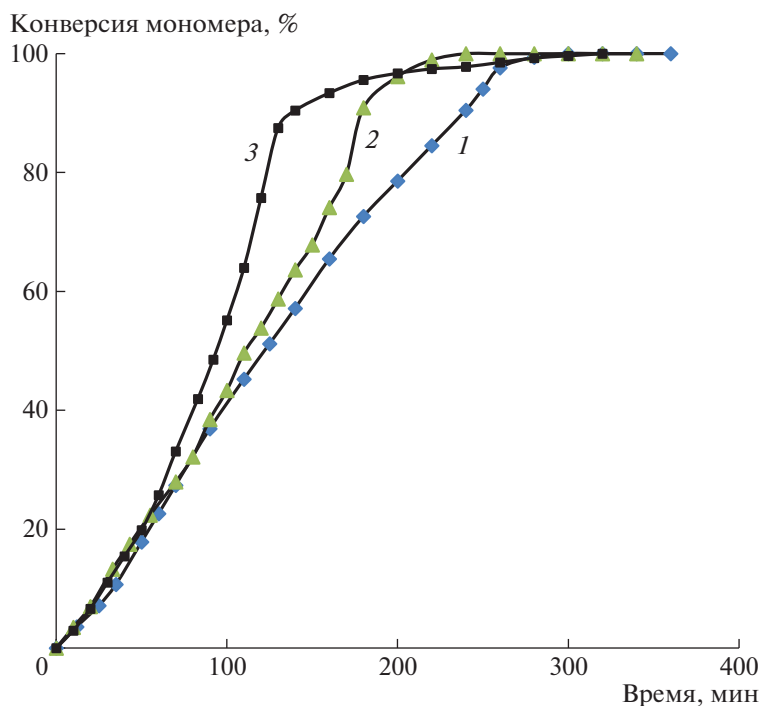


Рис. 3. Кривые конверсия–время, полученные при полимеризации стирола при 80°C (объемное соотношение стирол : вода = 1 : 9, [ПАВ] = 1.0 мас. %) при концентрации ПСК (мас. % в расчете на мономер) 0.5 (1), 1.0 (2) и 2.0% (3).

соответственно температуре полимеризации 80°C, концентрации инициатора (ПСК), равной 1.0 мас. % в расчете на мономер. Концентрацию Boltorn изменяли в интервале от 0.25 до 3.0 мас. %

в расчете на мономер. При всех значениях концентрации Boltorn система была устойчивой, без образования коагулята. Кинетические кривые приведены на рис. 5. Микрофотографии и харак-

Таблица 2. Свойства полистирольных суспензий, полученных при разной концентрации персульфата калия

Концентрация ПСК, мас. %	Скорость полимеризации		Средний диаметр частиц, мкм	Коэффициент полидисперсности	ζ-потенциал, мВ
	V, %/мин	W, моль/л с			
0.5	0.39	5.65×10^{-7}	0.29	1.18	-10.8
1.0	0.40	5.74×10^{-7}	0.34	1.07	-0.50
2.0	0.75	1.10×10^{-6}	0.34	1.26	-8.74

теристика полистирольных суспензий приведены на рис. 6 и в табл. 3.

Для подтверждения формирования частиц из капель мономера изучали полимеризацию при

разной степени конверсии от 5 до 100%. Полимеризацию проводили при объемном соотношении стирольный раствор ПАВ : вода = 1 : 9, концентрации ПСК 1 мас. %, концентрации ПАВ 1 мас. %

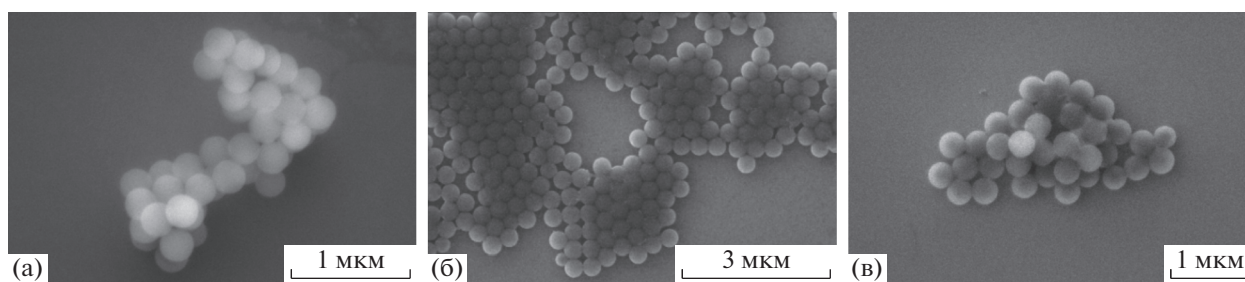


Рис. 4. Микрофотографии полистирольных суспензий, полученных при полимеризации стирола при концентрации ПСК (мас. % в расчете на мономер) 0.5 (а), 1.0 (б) и 2.0% (в).

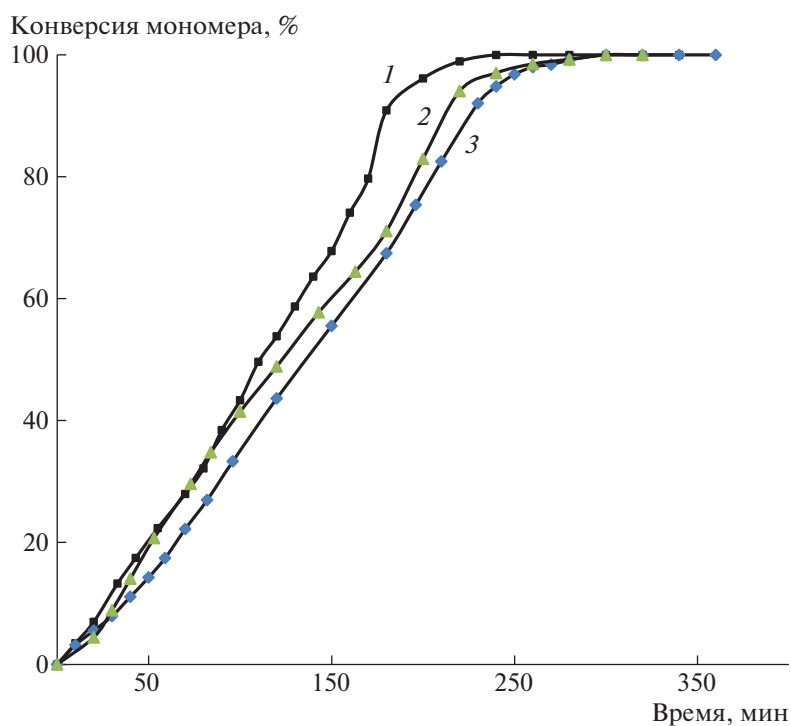


Рис. 5. Кривые конверсия–время, полученные при полимеризации стирола при 80°C (объемное соотношение стирол : вода = 1 : 9, [ПСК] = 1.0 мас. %) при концентрации Voltorn (мас. % в расчете на мономер) 0.25 (1), 1.0 (2) и 3.0% (3).

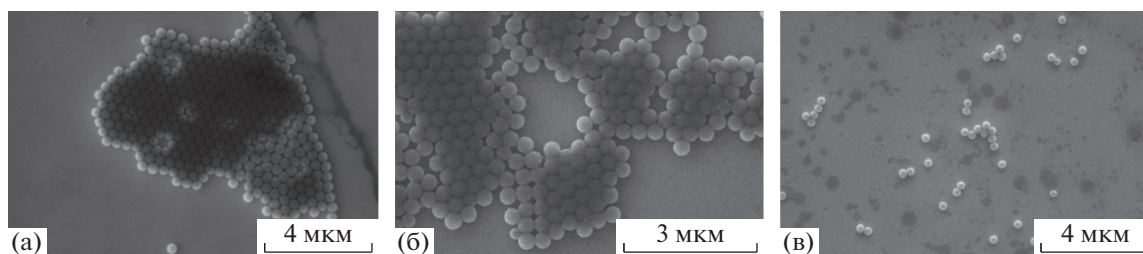


Рис. 6. Микрофотографии полистирольных суспензий, полученных при полимеризации стирола при концентрации Boltorn (мас. % в расчете на мономер) 0.25 (а), 1.0 (б) и 3.0% (в).

в расчете на мономер и температуре полимеризации $80 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Характеристики полистирольных суспензий, полученных на разных стадиях конверсии, приведены в табл. 4.

Из полученных данных видно, что исходная система содержит капли мономера, средний диаметр которых составляет 0.08 мкм. С увеличением степени конверсии происходит постепенное увеличение диаметра ПМЧ, связанное с протеканием Отсвальдова созревания, которое заканчивается к 50% конверсии, после чего диаметр частиц практически не изменяется. Для выяснения возможности увеличения содержания полимера в ПМЧ при сохранении устойчивости реакционной системы была проведена полимеризация стирола в присутствии Boltorn при объемном соотношении фаз мономер : вода = 1 : 4. Показано, что полимеризация протекает с постоянной скоростью, общее время полимеризации до полной конверсии мономера составляет 380 мин. В этих условиях реакционная система оказалась не-

устойчивой, о чем свидетельствовало наличие коагулюма. Увеличение концентрации ПАВ до 2 мас. % (при сохранении прочих условий) позволило повысить стабильность частиц и получить устойчивые полимерные суспензии с узким распределением частиц по диаметрам.

На рис. 7 для сравнения приведены кривые 2–4 конверсия–время, полученные в тех же условиях, что и на рис. 1, но в присутствии блок-сополимера окиси пропилена с окисью этилена (Плюроник Р-123), α,ω -бис-[гидрокси-9-этоксипропил]полидиметилсилоксана (ПДМС–ПЭО) и полиоксисиланорганосилоксанового блок-сополимера (ПООСБ). Они имеют одинаковую форму: небольшой индукционный период, период постоянной скорости до конверсии мономера 60–80% и период, в котором скорость полимеризации уменьшается из-за снижения концентрации мономера в ПМЧ. При полимеризации стирола в присутствии ПДМС–ПЭО и ПООСБ при конверсии мономера 60% наблюдается гель-эф-

Таблица 3. Свойства полистирольных суспензий, полученных при разной концентрации Boltorn

Концентрация Boltorn, мас. %	Скорость полимеризации		Средний диаметр частиц, мкм	Коэффициент полидисперсности	ζ -потенциал, мВ
	V , %/мин	W , моль/л с			
0.25	0.39	5.60×10^{-7}	0.38	1.08	–2.23
1.0	0.40	5.74×10^{-7}	0.34	1.07	–0.50
3.0	1.03	1.49×10^{-6}	0.30	1.01	–9.13

Таблица 4. Характеристики полистирольных суспензий, полученных на разных стадиях конверсии

Конверсия, %	d , мкм	ξ , мВ	Коэффициент полидисперсности	Содержание коагулюма в суспензии
5	0.08	–1.82	1.02	–
10	0.19	–0.73	1.01	–
20	0.20	–1.10	1.04	–
35	0.24	–1.69	1.20	–
50	0.33	–0.36	1.12	–
100	0.34	–0.50	1.07	–

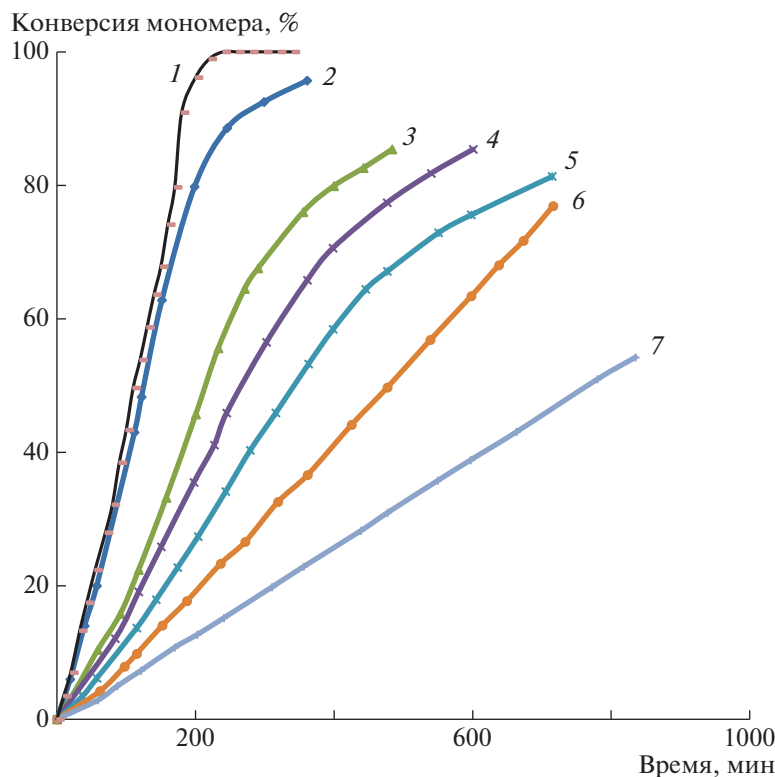


Рис. 7. Кривые конверсия–время, полученные при полимеризации стирола в присутствии 1.08×10^{-2} моль/л ПАВ различной природы: 1 – Boltorn, 2 – E-30, 3 – ДТК, 4 – ПДС, 5 – ПВС, 6 – желатин, 7 – полимеризация в массе. Объемное соотношение мономер : водная фаза = 1 : 9; $T = 80^\circ\text{C}$.

фект. На рис. 7 видно, что скорость гетерофазной полимеризации стирола в присутствии всех исследованных нерастворимых в воде ПАВ выше скорости полимеризации в массе и при суспензионной полимеризации. Скорость полимеризации стирола в присутствии E-30 (алкилсульфонат Na) практически одинаковая с наблюдаемой в присутствии нерастворимого в воде Boltorn.

Таким образом, поведение нерастворимого в воде Boltorn, при использовании его в гетерофазной полимеризации стирола в качестве стабилизатора, не отличается от ранее использованных для этой цели ДТК, МАФ и кремнийорганических ПАВ. Поскольку биоразлагаемый полиэфирполиол Boltorn нерастворим в воде, он может представлять собой экологически безопасное ПАВ при использовании в промышленности.

Анализ приведенных выше данных позволяет сделать следующие выводы.

Boltorn демонстрирует собой новое биоразлагаемое поверхностно-активное вещество, которое может быть использовано в качестве стабилизатора полимерно-мономерных частиц в процессе гетерофазной полимеризации стирола. В его присутствии могут быть синтезированы полистирольные суспензии с узким распределением по

размерам со средним диаметром в широком интервале значений 0.3–1.1 мкм.

Высокая поверхностная активность Boltorn и способность образовывать на поверхности полимерных частиц толстые межфазные адсорбционные слои позволяют объяснить устойчивость реакционной системы в процессе полимеризации при концентрации ПАВ, на порядок ниже наблюдаемой для достижения тех же результатов в присутствии водорастворимых ионогенных и неионных ПАВ, при том же содержании полимера в объеме частиц.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-33-00899).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gritskova I.A., Papkov V.S., Krashennnikova I.G., Evtushenko A.M. // Polymer Science. A. 2007. V. 49. № 3. P. 235.
2. Gritskova I.A., Adikanova D.B., Papkov V.S., Prokopov N.I., Shragin D.I., Gusev S.A., Levachev S.M., Milushkova E.V., Ezhova A.A., Lukashovich A.D. // Polymer Science. B. 2016. V. 58. № 2. P. 163.
3. Cao K., Yu J., Li B.-G., Li B.-F., Pan Z.-R. // Chem. Eng. J. 2000. V. 78. № 2–3. P. 211.

4. *Kim J.-W., Suh K.-D.* // Coll. Polym. Sci. 1998. V. 276. № 10. P. 870.
5. *Yi Wang, Scott M. Grayson* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2012. V. 64. № 9. P. 852.
6. *Chunlai Tu, Lijuan Zhu, Feng Qiu, Dali Wang, Yue Su, Xinyuan Zhu, Deyue Yan* // Polymer. 2013. V. 54. № 8 (3). P. 2020.
7. *Zhu Yang, Wenquan Zhang, Jianhua Liu, Wenfang Shi* // Coll. Surf. B. 2007. V. 55. № 2. P. 229.
8. *Sandra García-Gallego, Andreas M. Nyström, Michael Malkoch* // Prog. Polym. Sci. 2015. V. 48. P. 85.
9. *Shilpi Gupta, Rahul Tyagi, Virinder S. Parmar, Sunil K. Sharma, Rainer Haag* // Polymer. 2012. V. 53. № 15. P. 3053.
10. *Gomzyak V.I., Demina V.A.* // Fine Chemical Technologies. 2017. V. 12. № 5. P. 5.
11. *Tertyshnaya Y.V., Karpova S.G., Popov A.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. № 3. P. 531.
12. *Gritskova I.A., Kopylov V.M.* // Silicon. 2015. V. 7. P. 217.
13. *Cho J., Lee S.* // Appl. Chem. Eng. 2019. V. 30. № 2. P. 241.
14. *Jenjob R., Seidi F., Crespy D.* // Adv. Coll. Int. 2018. V. 260. P. 24.
15. *Park S., Kim J.* // Chem. Eng. J. 2018. V. 348. P. 46.
16. *Gomzyak V.I., Puchkov A.A.* // Fine Chem. Technol. 2018. V. 13. № 4. P. 67.
17. *Зубов В.П., Прокопов Н.И., Черкасов В.Р., Бакеева И.В., Тимофеева Г.В.* Основы физики и химии полимеров. Лабораторный практикум. М.: МИТХТ, 2001.
18. *Прокопов Н.И., Гервальд А.Ю., Черникова Е.В., Ефимова А.А., Гроховская Т.Е., Спиридонов В.В., Ефимов А.В., Литманович Е.А., Серхачева Н.С., Николаев А.Ю., Шестаков А.М.* Практикум по методам исследования полимеров. М.: МИТХТ, 2013.
19. *Schindelin J., Arganda-Carreras I., Frise E.* // Nature Meth. 2012. V. 9. № 7. P. 676.
20. *Крашенинникова И.Г.* Дис. ...д-ра хим. наук. М.: МИТХТ, 2007.
21. *Вуков А., Noskov B.* // Soft Matter. 2014. V. 10. № 34. P. 6499.
22. *Okubo M., Konishi Y., Minami H.* // Coll. Polym. Sci. 2001. V. 279. № 5. P. 519.