

УДК 541.64:539.3:542.952

СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ПОЛИСТИРОЛА С КОНТРОЛИРУЕМОЙ СТРУКТУРОЙ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ¹

© 2004 г. А. Ю. Меньшикова*, Т. Г. Евсеева*, Ю. О. Скуркис*, Б. М. Шабельс*,
Е. Н. Власова*, С. С. Иванчев**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук
197198 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14

Поступила в редакцию 23.09.2003 г.
Принята в печать 22.04.2004 г.

Рассмотрена возможность получения методом дисперсионной полимеризации стирола в спиртовой среде монодисперсных частиц полистирола размером более 1 мкм с усложненной структурой поверхностного слоя, содержащего как стабилизатор поливинилпирролидон, так и карбоксильные функциональные группы инициатора 4,4'-азо-бис-(4-цианизовалериановой кислоты). Изучены особенности полимеризации, дисперсность образующихся частиц, структура их поверхностного слоя, а также их электроповерхностные свойства. Определены способы и пределы регулирования указанных характеристик.

К настоящему времени процесс дисперсионной полимеризации стирола в спиртовых средах под действием маслорастворимых инициаторов (перекись бензоила, 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил), позволяющий получать монодисперсные частицы размером 1–10 мкм, достаточно хорошо исследован [1–9]. Основой рецептуры исходной гомогенной реакционной смеси являются компоненты, необходимые для стабилизации образующейся дисперсии: гидроксипропилцеллюлоза, поликариловая кислота, поливинилпирролидон (ПВП) и некоторые другие полимеры, способные растворяться в дисперсионной среде. Прививка растущих цепей ПС на полимеры-стабилизаторы (например, ПВП) с образованием сополимеров дифильной природы обеспечивает эффективную стабилизацию образующихся монодисперсных полимерных частиц ПС. Получаемые полимерные микросфераe пригодны для использования в биотехнологии

в качестве носителей биологически активных веществ (БАВ), в том числе иммунореагентов. При соединение иммунореагентов к поверхности крупных частиц полимера облегчает визуальное наблюдение иммунохимических реакций, позволяет моделировать поведение корпускулярных биологических объектов, в частности бактерий или форменных элементов крови, облегчает процессы выделения и уменьшает время анализа при создании на их основе диагностических тестов [10]. Однако для ковалентного связывания биолигандов с поверхностью микросфер необходимы функциональные группы, например карбоксильные. Применение в качестве исходного полимерного стабилизатора поликариловой кислоты приводит к формированию рыхлого и лабильного поверхностного слоя по причине взаимного отталкивания близко расположенных групп COOH при ионизации, что снижает иммунореактивность присоединенных БАВ.

С целью получения более стабильной и воспроизводимой структуры поверхностного слоя частиц, содержащих карбоксильные группы,ами рассмотрена возможность дисперсионной полимеризации стирола с карбоксилсодержащим азоинициатором 4,4'-азо-бис-(4-цианизовалериа-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-33080 и 03-03-32709) и Программы Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений”.

E-mail: asya@hq.macro.ru (Меньшикова Анастасия Юрьевна).

Таблица 1. Влияние полярности реакционной среды на характеристики микросфер ПС*

Опыт, №	Состав среды, об. %	Стирол, моль/л	D_n , мкм	D_m/D_n	σ , %	$M \times 10^{-3}$	
						ДМФА	толуол
1	Этанол : вода = 93 : 7	1.44	1.25	1.002	4.4	55.0	76.0
2	Этанол : вода = 93 : 7	1.92	1.88	1.004	6.2	57.0	120.0
3	Этанол	1.92	2.75	1.019	13.5	54.0	68.9
4	Этанол : толуол = 93 : 7	1.92	4.84	1.022	15.0	32.4	32.4

* Компоненты реакционной смеси: 1.43×10^{-2} моль/л ЦВК, 20 г/л ПВП.

новой кислотой) (ЦВК) в присутствии ПВП. Ранее этот инициатор был успешно применен нами для получения методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации субмикронных монодисперсных микросфер ПС и ПММА, содержащих в поверхностном слое карбоксильные группы [11–13]. Предполагалось, что использование такого инициатора при полимеризации стирола в спиртовой среде позволит формировать частицы ПС размером более 1 мкм, стабилизация которых будет обусловлена как привитыми сополимерами ПС–ПВП, так и ионизированными карбоксильными группами. Кроме того, доступность количественного определения концевых функциональных групп открывает дополнительные возможности для исследования структуры привитых сополимеров в зависимости от полярности реакционной среды и концентраций реагентов и, следовательно, для определения влияния этой структуры на реакционную способность и дисперсность формируемых частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол, изоамиловый спирт, толуол, ДМФА очищали дистилляцией по стандартным методикам. Методы очистки инициатора ЦВК приведены в работе [10], константа его гомолитического распада в воде при 353 К равна $4.58 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, энергия активации этого процесса 142.3 кДж/моль [14]. При постановке синтезов в качестве реакционной среды использовали смеси на основе этилового спирта, абсолютного по методике [15], толуола и бидистиллированной воды. При проведении микроэлектрофореза применяли бидистиллят с удельной электропроводностью $1.2 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, а также фиксаналы растворов HCl, NaOH и NaCl. Стерическим стабилизатором служил медицинский ПВП отечественного производства с $M =$

$= 35000 \pm 5000$ (Открытое акционерное общество “Фармакон”, Санкт-Петербург).

Синтез латексов проводили при 351 ± 1 К по методике [3]. Концентрацию стирола по отношению к реакционной среде варьировали в пределах 0.77–1.92 моль/л, ПВП – в интервале 5–30 г/л, концентрация ЦВК во всех опытах составляла 0.0143 моль/л. Состав реакционных смесей представлен в табл. 1. Конверсию стирола измеряли с помощью газовой хроматографии по методу внутреннего стандарта (изоамиловый спирт), погрешность 5%. Диаметр частиц полученных латексов определяли с помощью электронной микроскопии (микроскоп JEM 100 S фирмы “JEOL”, Япония). Исходя из диаметров более чем 100 частиц, рассчитывали их среднеквадратичную дисперсию σ и коэффициент полидисперсности $k = D_m/D_n$, где D_m и D_n – среднемассовый и среднечисленный диаметры. После центрифугирования и декантации дисперсионной среды полимерные частицы отмывали от водорастворимых примесей бидистиллятом последовательным трехкратным редиспергированием и центрифугированием. Характеристическую вязкость растворов полученных полимеров определяли в толуоле и ДМФА при 297 К. Для расчета M_{η} использовали уравнение Марка–Куна–Хаувинка с параметрами $K = 4.16 \times 10^{-5}$, $\alpha = 0.788$ для ПС в толуоле и $K = 3.18 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.603$ для ПС в ДМФА [14].

С целью выделения привитых сополимеров ПС–ПВП водные дисперсии частиц ПС переводили снова в спиртовую среду и трижды промывали раствором 10^{-3} моль/л KOH в этаноле при 333–343 К в течение 5 ч. После отделения микросфер ПС центрифугированием спирт испаряли при 293 К. Тонкослойную хроматографию экстрагированных полимеров в сравнении с ПС ($M = 2 \times 10^4$) и исходным ПВП проводили на силикагелевых пластинах (“Сорб菲尔” марки ПТСХ-АФ-В, Красно-

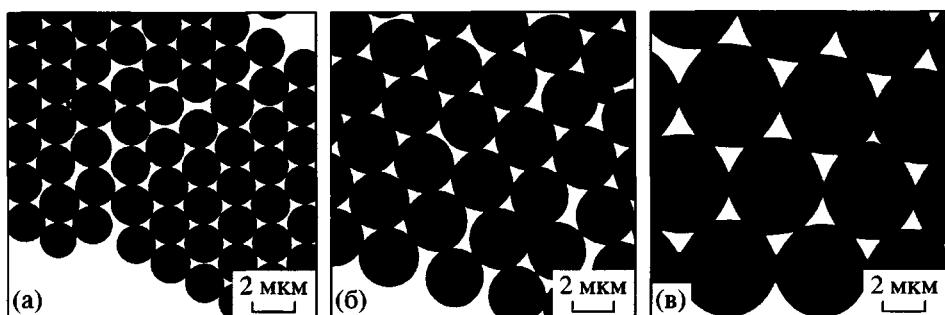


Рис. 1. Электронные фотографии частиц ПС, полученных при полимеризации стирола (1.92 моль/л) в опытах 2 (а), 3 (б) и 4 (в) (табл. 1).

дар), подвижная фаза толуол, и на целлюлозе, подвижная фаза вода. Применили также осадительный вариант ступенчатой градиентной хроматографии на целлюлозе в подвижной фазе метанол–вода с содержанием воды 10–90%. Перед нанесением на ТСХ-пластины смывы с микросфер высушивали и растворяли в хлороформе, если растворение было неполным, то добавляли метanol. Для обнаружения на ТСХ-пластинах пятен ПС и ПВП использовали раствор йода в хлороформе, кроме того, ПС обнаруживали на ТСХ-пластинах с люминофором в слое по гашению флуоресценции.

ИК-спектры выделенных с поверхности микросфер привитых сополимеров ПС–ПВП снимали на ИК-Фурье спектрофотометре “Bruker-IFS-88”. Образцы готовили путем отлива пленок из различных растворов. Массовое соотношение блоков ПВП и ПС в сополимерах оценивали, исходя из отношения интенсивности полос 700 см^{-1} (деформационные колебания С–Н ароматических колец ПС) и 1674 см^{-1} (лактамная С=О группа ПВП) [16]. Калибровку осуществляли по ИК-спектрам ПС, ПВП и их смесей.

Методом кондуктометрического титрования определяли концентрацию карбоксильных групп на поверхности частиц ПС до и после экстракции привитых сополимеров ПС–ПВП, а также содержание групп COOH в сополимерах, выделенных из спиртовых вытяжек [17].

Электрофоретическую подвижность U полученных полимерных частиц изучали стандартным методом микроэлектрофореза при $[NaCl] = 10^{-3}$ и 10^{-2} моль/л в интервале pH 2.0–10.9. Перед исследованием латексы приводили в равнове-

сие с раствором NaCl данной концентрации и pH в течение суток.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении полимеризации стирола под действием карбоксилсодержащего инициатора в различных средах показано, что с уменьшением полярности в ряду (этанол–вода)–этанол–(этанол–толуол) происходит заметное укрупнение размеров частиц и некоторое уширение их распределения по размерам (табл. 1, рис. 1). Аналогичная зависимость отмечена ранее в случае применения 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила [3], что указывает на независимость механизма полимеризационного процесса от содержания в инициаторе карбоксильных групп. Ухудшение сольватации ПВП-блоков и улучшение сольватации ПС-блоков привитых сополимеров ПС–ПВП, образующихся *in situ*, закономерно приводят к уменьшению их дифильности и стабилизирующей способности [2, 3]. Более того, само образование привитых сополимеров в этих условиях может идти не столь эффективно, поскольку в слабо полярной среде цепи ПВП более свернуты и менее доступны для радикальной атаки и прививки цепей ПС.

Исходя из анализа исследуемой полимеризационной системы, можно отметить следующие особенности кинетики и механизма полимеризации. Начальный этап – растворная полимеризация, когда процесс в основном связан с образованием привитых на ПВП цепей ПС [9]. В качестве наиболее вероятного места прививки может быть рассмотрена двойная связь на конце цепи ПВП, сохраняющаяся при полимеризации N-винилпирролидона, поскольку для этого процесса весьма вероятна передача цепи через мономер [18]. При полимеризации стирола нельзя исключить воз-

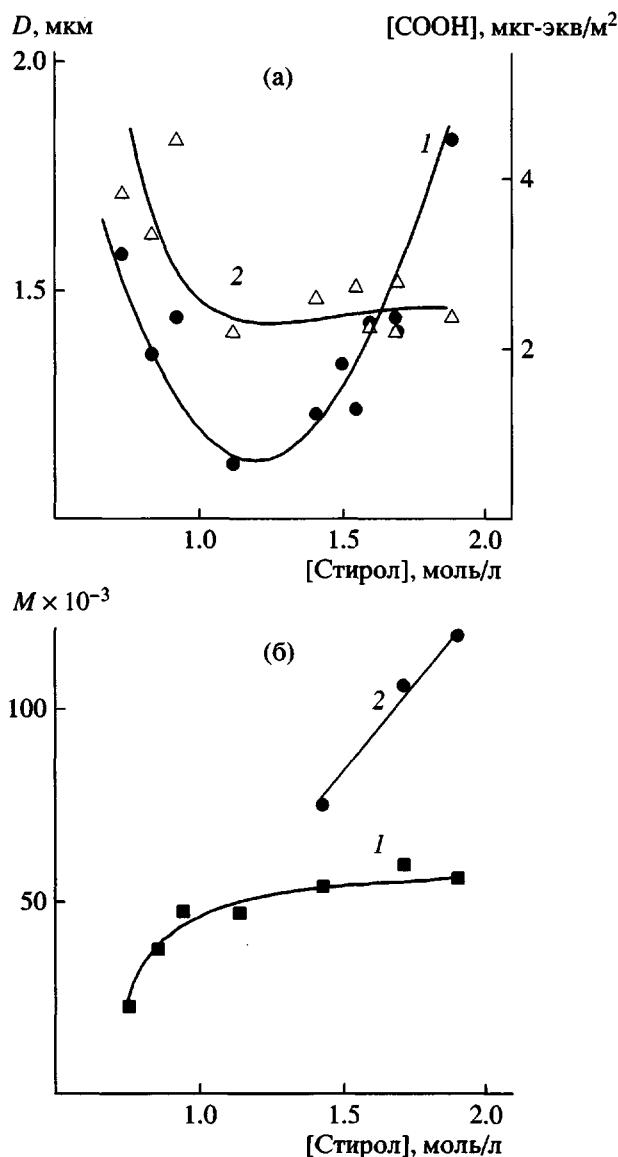


Рис. 2. Влияние исходной концентрации стирола на диаметр микросфер ПС (1) и концентрацию карбоксильных групп на их поверхности (2) (а), а также на ММ, определенную методом вискозиметрии в ДМФА (1) и в толуоле (2) (б). Микросфера ПС получены под действием ЦВК в растворе ПВП (20 г/л) в смеси этанол–вода (93:7 об. %).

никновение и дополнительных точек прививки на цепь ПВП в результате отрыва атома водорода от углерода, связанного с лактамным кольцом. Структура привитых сополимеров, образующихся при низких концентрациях стирола может характеризоваться большим количеством коротких привитых ПС-цепей. С повышением концентрации стирола длина цепей ПС возрастает. При постоянстве концентрации используемого инициа-

тора с увеличением содержания ПВП в реакционной смеси число точек прививки на одну цепь уменьшается. Привитые сополимеры различной структуры будут отличаться по своей стабилизирующей способности, а их соотношение в полимеризационной смеси будет определять временной режим перехода растворной полимеризации в дисперсионную, когда образующиеся ПС-макрополимеры сформируют полимерные агрегаты, выпадающие из раствора. С этого момента полимеризационная система меняется: полимерные частицы, поглощая стирол, превращаются в ПМЧ, стабилизованные привитым сополимером ПС–ПВП с определенной концентрацией концевых карбоксильных групп. Концентрация ПС в ПМЧ может расти за счет поглощения выпадающих из раствора цепей ПС, а также захвата олигорадикалов и полимеризации внутри ПМЧ. В дальнейшем новых частиц не образуется, что и обуславливает формирование монодисперсных полимерных микросфер.

В процессе дисперсионной полимеризации в этаноле с содержанием 7 об.-% воды при достаточно высоком содержании ПВП (20 г/л) наибольшая концентрация групп COOH на поверхности частиц достигается в области низких концентраций стирола (рис. 2а, кривая 2), что обусловлено низкими величинами ММ образующихся цепей ПС (рис. 2б, кривая 1). При повышении содержания стирола в реакционной смеси постоянство поверхностной концентрации групп COOH свидетельствует о неизменности количества привитых цепей с концевыми карбоксильными группами на одну макромолекулу ПВП. Увеличение концентрации стирола до определенного предела приводит к уменьшению диаметра формируемых частиц ПС, что указывает на повышение стабилизирующей способности образующихся сополимеров за счет возрастания длины привитых цепей ПС. Минимальный диаметр частиц достигается при концентрации стирола 1.15 моль/л или 12 мас.% (рис. 2а, кривая 1), соответствующей условиям наилучшей стабилизации частиц ПС. Подобный минимум был ранее обнаружен и при исследовании дисперсионной полимеризации метилметакрилата в спиртовой среде под действием 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила при содержании мономера 10 мас. % [4]. С дальнейшим повышением содержания мономера в реакционной смеси диаметр устойчивых частиц возрастает, что свидетельствует о понижении

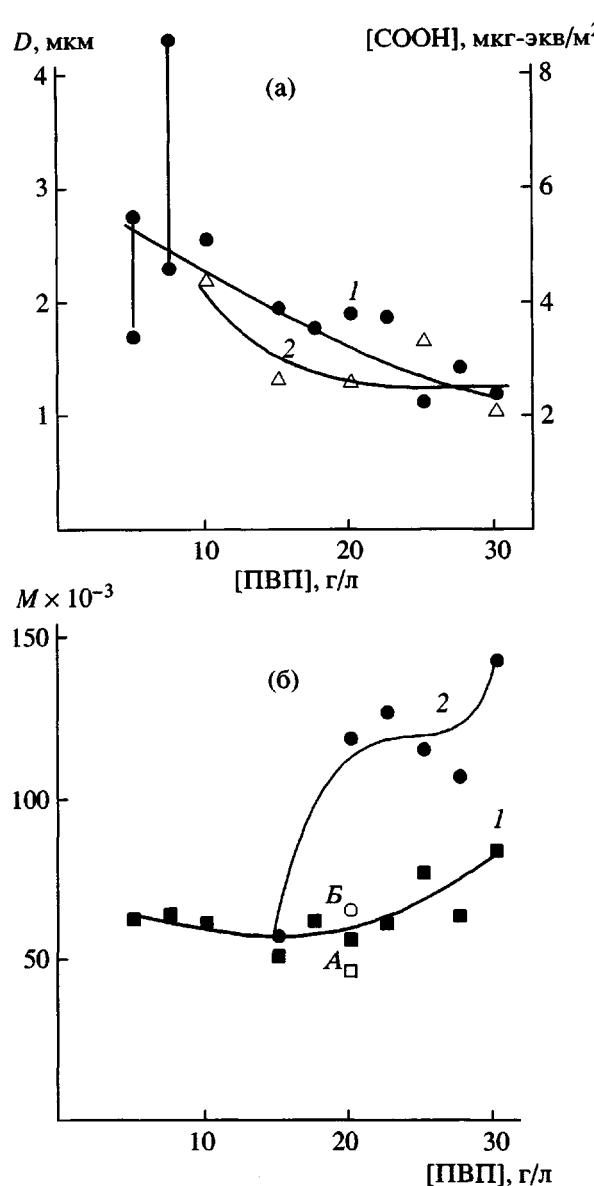


Рис. 3. Влияние исходной концентрации ПВП на диаметр микросфер ПС (1) и концентрацию карбоксильных групп на их поверхности (2) (а), а также на ММ (б), определенную методом вискозиметрии в ДМФА (кривая 1, точка А) и в толуоле (кривая 2, точка Б). Микросфера получены в смеси этанол–вода (93:7 об. %). ЦВК вводили при 298 (кривые 1, 2) и 351 К (точки А, Б).

ния стабилизирующей способности привитых сополимеров в результате улучшения сольватации привитых цепей. Такая экстремальная зависимость позволяет, варьируя концентрацию стирола, получать монодисперсные частицы ПС одного диаметра, которые будут различаться структурой привитых сополимеров в поверхностном слое

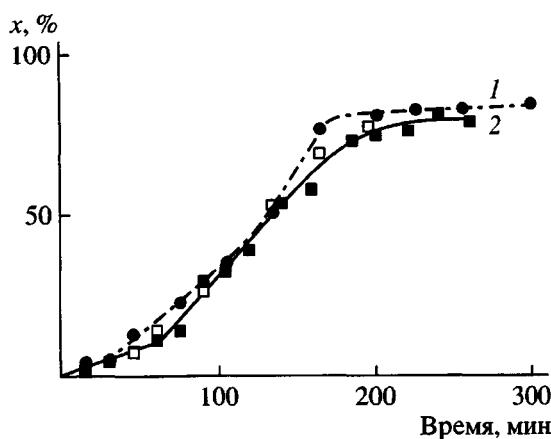


Рис. 4. Зависимости конверсии стирола x от времени полимеризации в смеси этанол–вода при исходных концентрациях стирола 1.92 моль/л и ПВП 15 (1) и 30 г/л (2); светлые точки – воспроизведение опыта 2. ЦВК вводили при 298 К, температура синтеза 351 К.

и, следовательно, поверхностной концентрацией карбоксильных групп.

При сохранении высокой концентрации стирола (1.92 моль/л) и низких концентрациях ПВП формируются полидисперсные частицы вследствие недостаточной стабилизующей способности образующихся привитых сополимеров (рис. 3). С повышением содержания ПВП в реакционной смеси образуются монодисперсные частицы ПС меньшего диаметра. При этом симбатно понижается и поверхностная концентрация концевых карбоксильных групп привитых цепей ПС, что подтверждает уменьшение числа точек прививки на одну цепь ПВП.

Повышение концентрации ПВП от 15 до 30 г/л при полимеризации стирола в этаноле, содержащем 7 об.% воды, приводит к увеличению продолжительности фазы полимеризации в растворе с 30 до 60 мин. (рис. 4), к формированию более мелких частиц ($D_n = 1.64 \mu\text{m}$ по сравнению с 1.90 μm) и, следовательно, к возрастанию скорости полимеризации в ПМЧ: 1.61×10^{-4} и 1.28×10^{-4} моль/л с соответственно. Увеличение скорости полимеризации после достижения степени конверсии 50% (рис. 4, кривая 1) указывает на проявление гель-эффекта. Молекулярная масса ПС, определенная методом вискозиметрии в ДМФА (хороший растворитель для ПС и ПВП), возрасала с повышением полярности среды, а также концентраций стирола и ПВП (табл. 1, 2; рис. 2б, 3б), т.е. в усло-

Таблица 2. Условия синтеза и характеристики микросфер ПС

Опыт, №	Стирол, моль/л	ПВП, г/л	ЦВК, мас. % к стиролу	D_n , мкм	Удельная поверхность, м ² /г	Концентрация групп СООН в полимерной дисперсии		рНиэт	$M \times 10^{-3}$ (ДМФА)
						мкг-экв/г	мкг-экв/м ²		
5	1.53	20	2.50	1.36	4.2	6.72	1.60	2.3	55.0
6	1.63	20	2.35	1.42	4.0	9.44	2.36	2.3	56.0
7	1.72	20	2.20	1.46	3.8	8.74	2.30	2.3	60.6
8	1.92	10	2.0	2.50	2.3	9.71	4.26	2.4	62.5
9	1.92	15	2.0	1.90	3.0	8.16	2.72	2.5	74.2
10	1.92	25	2.0	1.08	5.3	17.0	3.21	2.2	78.0
11	1.92	30	2.0	1.64	3.5	6.51	1.86	2.2	82.1

виях, когда рост цепей ПС в основном происходил в ПМЧ. Значения молекулярной массы ПС в частицах, полученных в этих условиях, при определении в толуоле, являющимся осадителем ПВП, оказались заметно выше, чем при измерении в ДМФА. Это свидетельствует о высокой вероятности прививки цепей ПС на ПВП, причем увеличение разности расчетных значений ММ для двух использованных растворителей указывает на возрастание длины цепей ПС в составе привитых сополимеров. Таким образом, результаты исследования кинетики полимеризации и молекулярной массы ПС находятся в полном соответствии с изложенным выше механизмом процесса.

В качестве фактора, позволяющего контролировать структуру привитых сополимеров и дисперсность образующихся частиц, рассмотрена также температура введения инициатора в реакционную смесь. Обычно ЦВК вводили при комнатной температуре 298 К. Диаметр монодисперсных частиц ПС возрастал (стабилизация ухудшалась) при повышении температуры введения ЦВК: 2.75 мкм (298 К), 3.20 мкм (338 К), 3.80 мкм (345 К) – условия опыта 3 в табл. 1. При введении ЦВК в уже нагретую до заданной температуры полимеризации (351 К) реакционную смесь образовывался полидисперсный латекс. Это еще раз свидетельствует о слабой стабилизирующей способности привитых сополимеров с большим количеством коротких цепей ПС и малой длиной фрагментов ПВП между точками прививки. Такая структура сополимеров подтверждается понижением молекулярной массы ПС и разности ее значений, определенных в двух растворителях (рис. 3б, точки А и Б).

Анализ смыков с поверхности ряда образцов ПС-микросфер (табл. 2), проведенный методом ТСХ, показал, что в них присутствуют только привитые сополимеры, и нет ПВП. В ИК-спектрах выделенных сополимеров было отмечено смещение характеристической линии ПВП 1674 см⁻¹, соответствующей осцилляции лактамной группы, до значения 1656 см⁻¹ (рис. 5), что указывает на взаимодействие ПС- и ПВП-цепей. Допуская, что это смещение не оказывает сильного влияния на интенсивность рассматриваемой полосы, на основании ИК-спектров сополимеров и гомополимеров ПВП и ПС можно оценить массовое соотношение соответствующих блоков в сополимерах (рис. 5, табл. 3). Исходя из содержания карбоксильных групп в выделенных сополимерах и полагая, что на каждую привитую цепь ПС приходится одна концевая группа СООН, для трех образцов, полученных в различных условиях (табл. 4), были рассчитаны среднее количество n цепей ПС, привитых на одну цепь ПВП, и среднее число мономерных звеньев в них m . При самом высоком содержании ПВП и стирола в реакционной смеси в среднем образовывалось только две привитых цепи ПС на одну цепь ПВП, зато они содержали порядка 100 звеньев (табл. 4, опыт 11). Только 30% карбоксильных групп удалялось с поверхности частиц образца 11 вместе с привитыми сополимерами, причем материальный баланс по карбоксильным группам соблюдался. Оставшиеся на поверхности группы СООН могли входить в состав сополимеров с наиболее длинными привитыми цепями, которые достаточно хорошо “закреплены” в массе частицы, чтобы не допустить выдвижения к поверхности групп СООН из объема частиц. Для образцов 6 и 9 от 70 до 100%

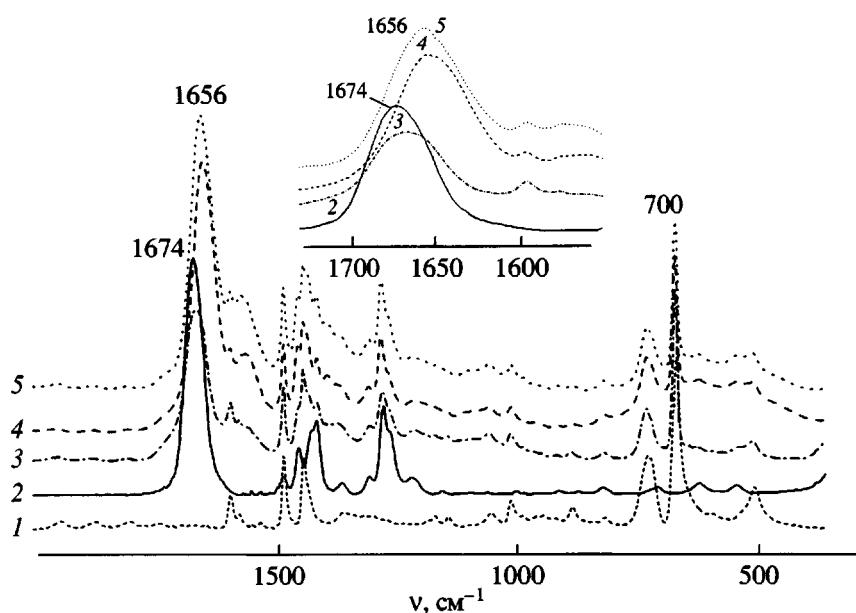


Рис. 5. ИК-спектры ПС (1), ПВП (2) и привитых сополимеров, смытых с поверхности частиц ПС, из опытов 6 (3), 9 (4) и 11 (5) (табл. 2).

групп COOH удалялось с поверхности частиц вместе с привитыми сополимерами, поскольку наличие карбоксилат-анионов на концах сравнительно коротких привитых цепей ПС облегчало экстракцию. При этом обнажались и становились доступными для титрования карбоксильные группы, находившиеся ранее в объеме частиц.

Исследование электроповерхностных свойств частиц ПС до и после экстракции привитых сополимеров с их поверхности показало, что их изоэлектрические точки (ИЭТ) лежат в интервале 2.2–2.5, (табл. 2, рис. 6), тогда как частицы ПС, полученные под действием ЦВК в отсутствие ПВП, и в этой области pH сохраняют отрицательный знак заряда [19]. Следовательно, в поверхно-

стном слое частиц ПС даже после их жесткой отмывки присутствуют блоки ПВП, лактамные группы которых могут в сильно кислой среде координировать ион H⁺ [20]. Самые низкие значения электрофоретической подвижности частиц наблюдались, если частицы были отмыты только водой, и их поверхность оставалась заполнена привитыми сополимерами (рис. 6). Электрофоретическая подвижность частиц резко возрастала после их частичной экстракции. Это свидетельствует об уменьшении экранирования поверхностного заряда частиц, поскольку к границе скольжения фаз выносится большее число ионизированных карбоксильных групп на концах полимерных це-

Таблица 3. Анализ привитых сополимеров ПС–ПВП, выделенных экстракцией

Опыт, №	Содержание сополимеров ПС–ПВП в спиртовой вытяжке		I_{1674}/I_{700}	Содержание блоков ПВП, мас. %
	% к массе микросфер	мг/м ²		
5	1.69	4.0	1.22	53.1
6	1.47	3.7	0.89	49.5
7	1.07	2.8	1.19	52.5
8	0.55	2.4	1.07	49.5
9	1.01	3.4	1.56	58.9
11	1.61	4.9	1.64	60.1

Таблица 4. Характеристики поверхностного слоя частиц ПС

Опыт, №	Анализ поверхности частиц латекса*		Анализ выделенных сополимеров		Параметры структуры сополимеров ПС-ПВП	
	масса частиц ПС, г	[COOH] × 10 ⁶ , моли	масса сополимеров, мг	[COOH] × 10 ⁶ , моли	число точек прививки на ПВП <i>n</i>	число звеньев в цепях ПС <i>m</i>
6	7.90/7.79	31/21	114	32	9.9	35
9	7.50/7.42	31/32	76	21	6.8	34
11	6.20/6.10	38/28	100	10	2.3	96

* В числителе – до экстракции, в знаменателе – после экстракции.

пей в результате увеличения их конформационной подвижности.

Изучение химического присоединения бычьего сывороточного альбумина карбодиимидным методом показало, что полученные частицы способны к связыванию белка как до, так и после экстракции части привитых сополимеров. Предельные величины хемосорбции, достигающие 3.2 мг/м², находятся на уровне, характерном для карбоксилированных частиц ПС, не содержащих привитых сополимеров в поверхностном слое. Следовательно, блоки ПВП привитых сополимеров не препятствуют эффективному химическому связыванию белка. Напротив, они гидрофилизируют поверхность частиц, понижая вероятность неспецифических гидрофобных взаимодействий, что

будет способствовать сохранению конформации присоединенных иммунореагентов и повышать эффективность участия полученных конъюгатов в специфических реакциях молекулярного узнавания.

Таким образом, показана возможность получения в процессе дисперсионной полимеризации стирола в спиртовой среде монодисперсных частиц ПС размером более 1 мкм, содержащих в поверхностном слое привитые сополимеры ПС-ПВП, а также карбоксильные функциональные группы инициатора ЦВК. Установлен характер влияния условий образования привитых сополимеров на их структуру, диаметр формируемых частиц ПС и поверхностную концентрацию карбоксильных групп. Определены способы и пределы регулирования указанных характеристик. Показано, что полученные частицы с гидрофильной поверхностью способны к эффективному химическому связыванию белка.

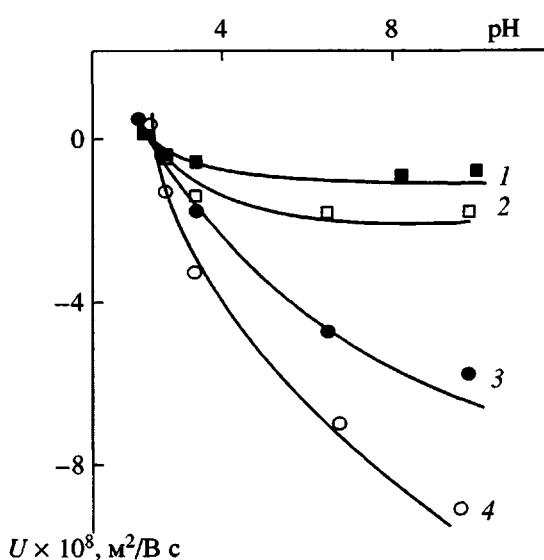


Рис. 6. Электрофоретическая подвижность частиц ПС, полученных в опыте 10, в растворах NaCl концентрации 10⁻² (1, 3) и 10⁻³ моль/л (2, 4) в зависимости от pH до (1, 2) и после (3, 4) спирто-щелочной отмычки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Horak D., Svec F., Frechet J.M.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 14. P. 2329.
- Ober C.K., Lok K.P., Hair M.L. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1985. V. 23. № 2. P. 103.
- Thomson B., Rudin A., Lajoie G. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 3. P. 345.
- Shen S., Sudol E.D., Elaasser M.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 6. P. 1393.
- Baines F.L., Dionisio S., Billingham N.C., Armes S.P. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 9. P. 3096.
- Bannister H., Margel S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 10. P. 1857.
- Deslandes Y., Mitchell D. F., Paine A. J. // Langmuir. 1993. V. 9. № 6. P. 1468.

8. Gritskova I. A., Gromakova I. V., Kirsh Y. E. // Colloid Polym. Sci. 1996. V. 274. № 9. P. 884.
9. Jayachandran K.N.N., Chatterji P.R. // J. Macromol. Sci., Polym. Rev. 2001. C. 41. № 1–2. P. 79.
10. Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Черкасов В.Р., Чалых А.Е. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 2. С. 178.
11. Лишанский И.С., Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Комаровская Э.Э., Шубин В.Е., Сахарова Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 413.
12. Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Шабельс Б.М., Ильина И.Е., Власов Г.П. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 5. С. 671.
13. Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Перетолчин М.В., Чекина Н.А., Иванчев С.С. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 607.
14. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A. New York: Wiley, 1999.
15. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
16. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
17. Labib V.T., Robertson A.A. // Colloid Interface Sci. 1980. V 17. № 1. P. 151.
18. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его сополимеров. М.: Наука, 1970.
19. Шубин В.Е., Исакова Н.В., Сидорова М.П., Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г. // Коллоидн. журн. 1990. Т. 52. N 5. С. 535.
20. Кириш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.

Synthesis of Monodisperse Polystyrene Particles with a Controlled Graft Copolymer Structure in the Surface Layer

**A. Yu. Men'shikova*, T. G. Evseeva*, Yu. O. Skurkis*, B. M. Shabsel's*,
E. N. Vlasova*, and S. S. Ivanchev****

**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

***Boreskov Institute of Catalysis (St. Petersburg Branch), Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Dobrolyubova 14, St. Petersburg, 197198 Russia*

Abstract—Monodisperse polystyrene particles larger than 1 μm in size with a complicated structure of the surface layer that contains both a stabilizer, polyvinylpyrrolidone, and carboxyl functional groups of an initiator, 4,4'-azo-bis(4-cyanoisovaleric acid), were prepared by the dispersion polymerization of styrene in an alcohol medium. The specific features of polymerization, the dispersity of the resulting particles, and the structure and electric properties of their surface layer were studied. The methods and range of controlling these characteristics were determined.