

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 3, с. 389–396

СИНТЕЗ,
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+127):547(538.141+245)

ГЕТЕРОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2007 г. И. А. Грицкова*, В. С. Папков**,
И. Г. Крашенинникова***, А. М. Евтушенко***

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

**Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

***Московский государственный университет технологий и управления
109004 Москва, ул. Земляной вал, 73

Поступила в редакцию 10.07.2006 г.
Принята в печать 10.10.2006 г.

Исследована гетерофазная полимеризация стирола в присутствии в качестве ПАВ кремнийорганических соединений, отличающихся друг от друга растворимостью в водной и стирольной фазах и поверхностной активностью на границе раздела фаз. Показано, что устойчивость полимерных суспензий, полученных в присутствии нерастворимых в воде кремнийорганических соединений, значительно выше, чем в присутствии растворимых в органической и водных фазах кремнийорганических ПАВ. В первом случае образуются суспензии с более узким распределением частиц по размерам. Исследована стабильность полимерных микросфер, полученных при различных объемных соотношениях мономер : вода. Установлено, что увеличение концентрации мономера выше 25 об. % приводит к потере устойчивости системы.

Гетерофазная (эмulsionная и суспензионная) полимеризация является основным методом синтеза полимерных микросфер с узким распределением частиц по размерам, которые широко используют в биотехнологии в качестве носителей биолигандов [1–3]. Высокие требования, предъявляемые к этим частицам, а именно, определенный диаметр, устойчивость в слабых растворах электролитов на всех этапах получения тест-систем с сохранением узкого распределения по диаметрам, отсутствие остаточного мономера и содержание функциональ-

ных групп на поверхности, предопределяют выбор условий их синтеза [4].

В качестве ПАВ желательно использовать вещества, не растворимые в воде, но образующие прямые эмульсии, чтобы формирование частиц происходило по одному механизму – только из микрокапель мономера [5].

Для этой цели в настоящей работе предложены кремнийорганические вещества различного строения, которые не совместимы с образующимся полимером и могут принимать участие в формировании прочного межфазного адсорбционного слоя на поверхности ПМЧ уже при низких конверсиях мономера.

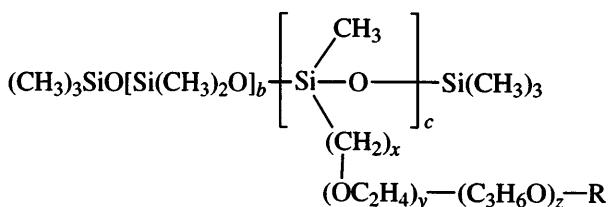
E-mail: krosha 20051@yandex.ru (Крашенинникова Ирина Геннадьевна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол квалификации ч., стабилизированный гидрохиноном, очищали от стабилизатора 10%-ным раствором щелочи, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, осушали прокаленным хлоридом кальция и дважды переконденсировали в вакууме. Мономер имел $T_{\text{кип}} = 145^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0.909 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1.5462$. Инициатор – персульфат калия, х.ч.

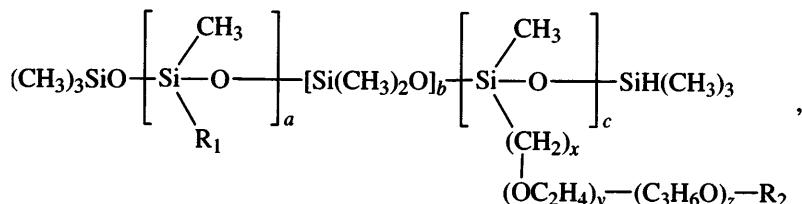
Использовали следующие поверхностно-активные вещества.

Полиоксиалкиленоргансилоксановый блок-сополимер 1 (**ПОС-1**) общей формулы



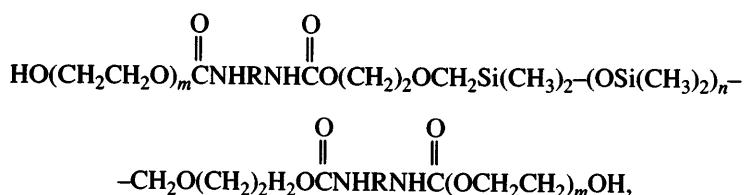
($R = C_{12}-C_{18}$, $b = 7-8$, $c = 5$, $x = 8-10$, $y = 15-17$, $z = 17-19$) имел $M_w = 10.6 \times 10^3$, отношение растворимости ПАВ в воде и мономере $K_b/K_m = 0.23$.

Полиоксиалкиленоргансилоксановый блок-сополимер 2 (**ПОС-2**) с $M_w = 12.6 \times 10^3$, $K_b/K_m = 0.65$ общей формулы



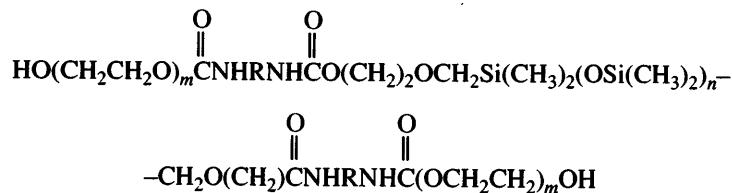
(R_1 и $R_2 = C_{12}-C_{18}$, $a = 9-10$, $b = 7-8$, $c = 5-7$, $x = 8-10$, $y = 15-17$, $z = 17-19$).

Трехблочный полиэтиленоксидсилоксануретановый сополимер 1 (**ПЭСУ-1**) с $M_w = 3.3 \times 10^3$, $K_b/K_m = 5.82$ общей формулы



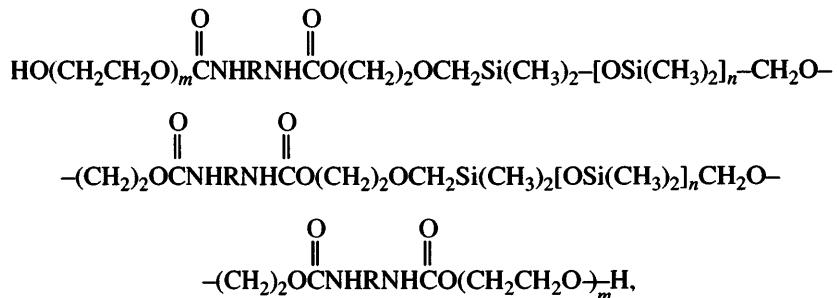
где $n = 5$, $m = 27$, $R =$

Трехблочный полиэтиленоксидсилоксануретановый сополимер 2 (**ПЭСУ-2**) с $M_w = 3.2 \times 10^3$, $K_b/K_m = 0.42$ общей формулы



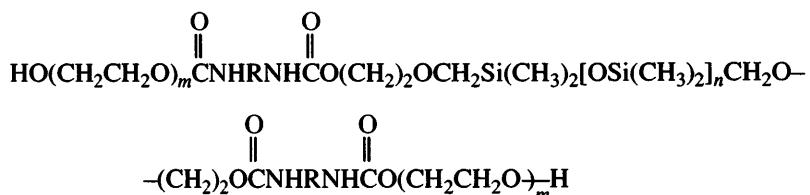
Здесь $n = 21$, $m = 13$, $R =$  .

Полиэтиленоксидсилоксануретановый сополимер (ПЭСУ-3) с $M_w = 4.7 \times 10^3$, $K_b/K_m = 0.1$ общей формулы



где $n = 21$, $m = 7$, $R =$  .

Полиэтиленоксидсилоxануретановый сополимер (ПЭСУ-4) с $M_w = 2.8 \times 10^3$, $K_b/K_m = 0.01$ общей формулы



Здесь $n = 21$, $m = 7$, $R =$ 

Полиметилсилоксановая жидкость ПМС-300 общей формулы

$$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3,$$

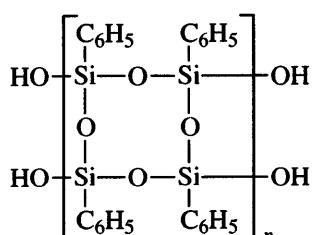
где $n = 82-130$, промышленный продукт квалификации х.ч.

α,ω -Дигидроксиполидиметилсилоксаны (ГПДС) общего формулы

$$\text{HO-[Si(CH}_3)_2\text{O]}_n\text{-OH,}$$

в которой $n = 270$ (ГПДС-1), $M_w = 2.0 \times 10^4$, $K_b/K_m = 10^{-5}$; $n = 4-6$ (ГПДС-2), $M_w = 380$, $K_b/K_m = 10^{-5}$ и $n = 2-8$ (ГПДС-3), $M_w = 560$, $K_b/K_m = 10^{-5}$.

Циклический олигофенилсилесквиоксан (ОФС) с $M_w = 15.5 \times 10^2$, $K_b/K_m = 8.8 \times 10^{-3}$ общей формулы



$$n = 3, 4,$$

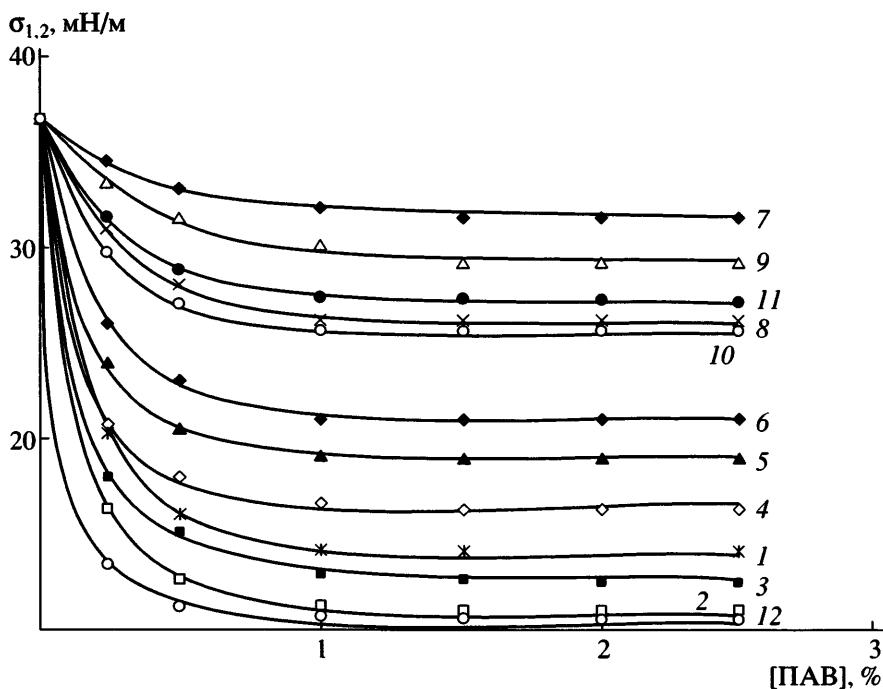
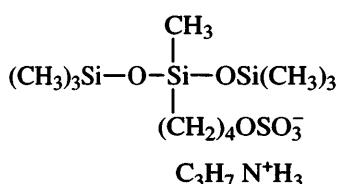


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения $\sigma_{1,2}$ на границе стирольный раствор ПАВ–вода: 1 – ПОС-1, 2 – ПОС-2, 3 – ПЭСУ-1, 4 – ПЭСУ-2, 5 – ПЭСУ-3, 6 – ПЭСУ-4, 7 – ПМС-300, 8 – ГПДС-1, 9 – ГПДС-2, 10 – ГПДС-3, 11 – ОФС, 12 – СГЭСЭ.

Алкиламмониевая соль силоксангексилсульфоэфира (СГЭСЭ) квалификации х.ч. общей формулы



Скорость гетерофазной полимеризации измеряли дилатометрически, межфазное натяжение определяли методом сталагмометрии, диаметр латексных частиц характеризовали методом лазерной спектроскопии, ММ полистирола определяли методом ГПХ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования были начаты с изучения коллоидно-химических свойств ПАВ, необходимых для выбора условий проведения полимеризации.

Все кремнийорганические ПАВ, за исключением ПСЭУ-1, лучше растворимы в стироле, чем в воде, что отличает их от обычно используемых

в эмульсионной и суспензионной полимеризации ПАВ.

Изотермы межфазного натяжения исследуемых ПАВ представлены на рис. 1. Видно, что некоторые кремнийорганические ПАВ (ПОС-1, ПОС-2, ПЭСУ-1, ПЭСУ-2, СГЭСЭ) понижают межфазное натяжение $\sigma_{1,2}$ до значений, близких к наблюдаемым на границе стирол–водный раствор ионогенных и неионных эмульгаторов. ОФС, ПМС-300, ГПДС обладают более слабыми поверхностно-активными свойствами на исследуемой границе и понижают межфазное натяжение до значений, характерных для растворов типичных стабилизаторов, таких как поливиниловый спирт, желатина (25 мН/м).

По изотермам межфазного натяжения были рассчитаны максимальная адсорбция ПАВ Γ_{\max} и поверхностная активность ПАВ G . Наибольшие значения Γ_{\max} имеют ПОС-2 (38.5×10^{-6} моль/м²) и ПОС-1 (37.6×10^{-6} моль/м²).

В статических условиях (без перемешивания) на границе раздела при осторожном насыщении стирола на водную фазу и при введении растворимых в воде и в стироле ПАВ в ту фазу, где они ме-

нее растворимы, наблюдалось образование микроэмulsion.

Традиционный подход к выбору ПАВ для проведения гетерофазной полимеризации гидрофобных мономеров не позволяет рекомендовать практически все эти вещества для стабилизации частиц супензии из-за их невысоких поверхностно-активных свойств. Однако, учитывая их возможное участие в формировании прочного межфазного адсорбционного слоя на поверхности ПМЧ, была проведена полимеризация стирола в условиях, обычно используемых для синтеза полимерных супензий.

На рис. 2а приведены кинетические кривые конверсия–время, полученные при разных объемных соотношениях мономер : водная фаза при использовании в качестве стабилизатора ПОС-1. Видно, что при всех объемных соотношениях мономер : вода полимеризация протекает с небольшим индукционным периодом и постоянной скоростью до конверсии мономера ~80–96% за 8–9 ч.

Но с увеличением объемного соотношения мономер : водная фаза из-за понижения числа частиц уменьшается скорость полимеризации и понижается их устойчивость в процессе синтеза. Уже при конверсии мономера 20–25% и объемном соотношении мономер : водная фаза, равном 1 : 6, 1 : 4, 1 : 2, образуется коагулюм. Гистограммы распределения частиц полимерных супензий по размерам, полученных в присутствии ПОС-1, приведены на рис. 3.

Кривые конверсия–время в присутствии ПОС-2 приведены на рис. 2б. Отличие ПОС-2 от ПОС-1 состоит в том, что ПОС-2 более гидрофобен из-за наличия в молекуле алкильного радикала R_1 . Видно, что при объемном соотношении мономер : водная фаза = 1 : 9 и 1 : 6 полимеризация протекает с небольшим индукционным периодом, как и в присутствии ПОС-1, и постоянной скоростью до конверсии мономера 93–98% за 7 ч. С увеличением содержания мономера при объемном соотношении фаз 1 : 4 и 1 : 2 скорость полимеризации понижается, и через 7 ч конверсия мономера составляет только 55–62%. С увеличением содержания мономера уменьшается устойчивость частиц в процессе синтеза, и при объемном соотношении мономер : водная фаза = 1 : 4 и 1 : 2 уже при конверсии мономера 30–35% наблюдалось образование коагулюма.

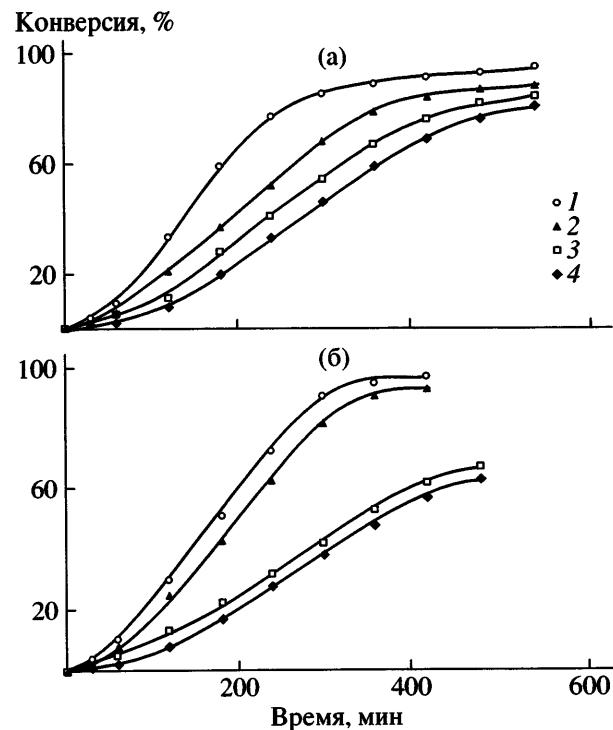


Рис. 2. Зависимость конверсии мономера от времени полимеризации при $[ПОС-1] = 1\%$ (а) и $[ПОС-2] = 1\%$ (б). $[K_2S_2O_8] = 1$ мас. % в расчете на стирол. $T = 70^\circ C$, объемное соотношение фаз мономер : вода 1 : 9 (1), 1 : 6 (2); 1 : 4 (3) и 1 : 2 (4).

При объемном соотношении мономер : водная фаза, равном 1 : 4 и 1 : 2, получено широкое распределение частиц по размерам, диаметр частиц изменяется в диапазоне 0.2–1.2 мкм (рис. 3д, 3е).

Данные по полимеризации стирола в присутствии еще более гидрофобного ОФС в качестве стабилизатора представлены на рис. 4. При полимеризации стирола в присутствии ОФС характер кривой конверсия–время был такой же, как и при стабилизации частиц супензии ПОС-1 и ПОС-2. Конверсия мономера 82–100% достигалась за 7–9 ч при объемном соотношении мономер : водная фаза 1 : 9, 1 : 6 и 1 : 4. С увеличением содержания мономера скорость полимеризации тоже уменьшалась и понижалась устойчивость частиц в процессе синтеза. При объемном соотношении фаз, равном 1 : 2, происходило образование коагулюма при конверсии мономера 25–30%.

Характеристики полимерных дисперсий, полученных при объемном соотношении мономер : водная фаза, равном 1 : 9, 1 : 6, 1 : 4 и 1 : 2, представлены в табл. 1. Видно, что наиболее устойчи-

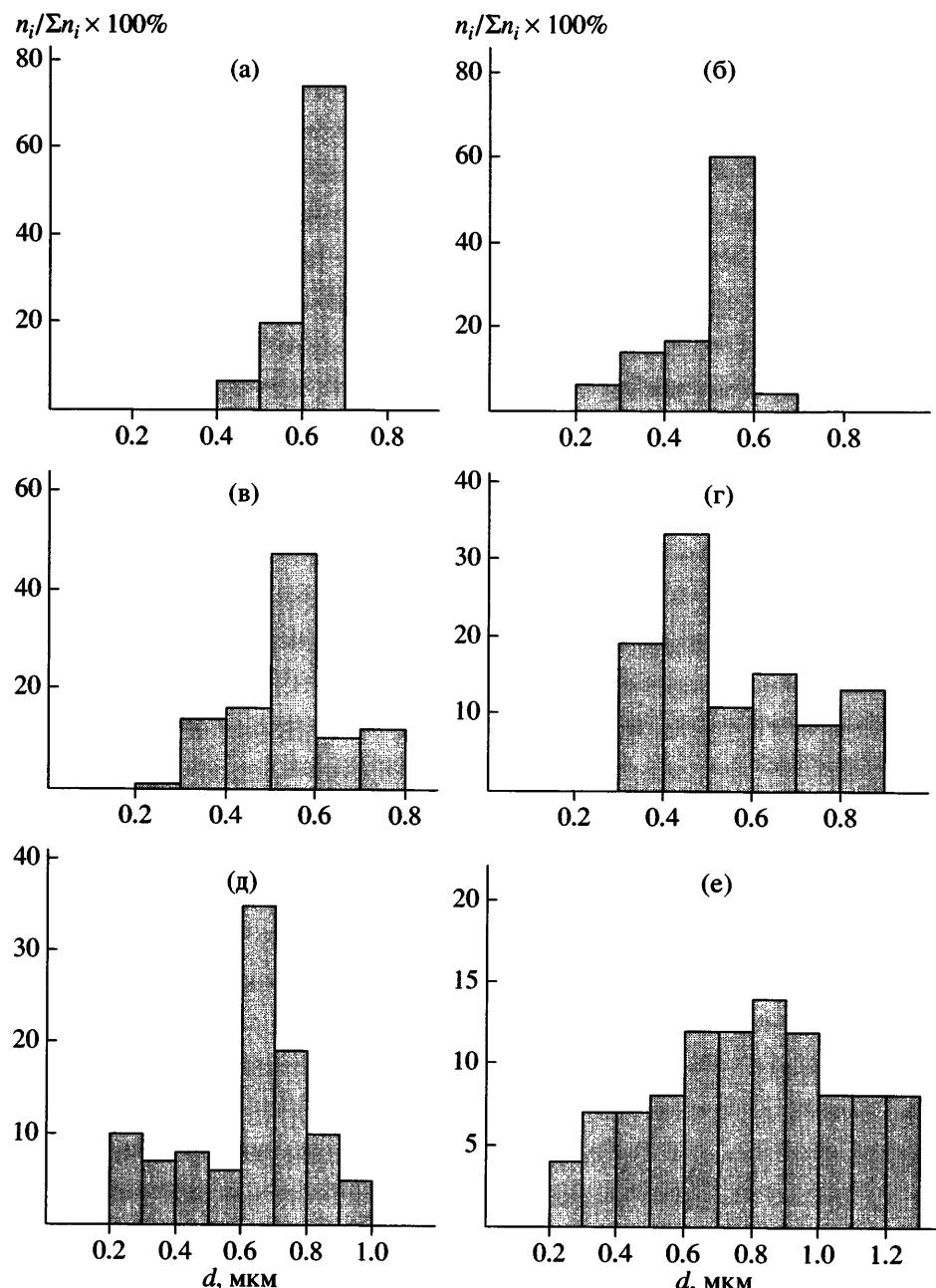


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц полимерных суспензий по размерам, полученных в присутствии ПОС-1 (а–г) и ПОС-2 (д, е). Объемное соотношение фаз 1 : 9 (а), 1 : 6 (б), 1 : 4 (в, д) и 1 : 2 (г, е).

вые суспензии в процессе синтеза образуются при использовании в качестве стабилизатора ОФС. Реакционная система не содержит коагулума в отличие от суспензий, полученных в присутствии ПОС-1 и ПОС-2.

Кривые конверсия–время для полимеризации стирола в присутствии ПЭСУ-3, ПЭСУ-4, ПМС-300 и ГПДС отличаются друг от друга длиной стационарного участка, соответствующей постоян-

ной скорости полимеризации. До практически полной конверсии полимеризация протекает за 8–9 ч. Свойства полимерных суспензий приведены в табл. 2. С увеличением концентрации ПАВ и уменьшением его растворимости в воде распределение частиц по размерам становится уже, а диаметр частиц – меньше.

В присутствии алкиламмониевой соли СГЭСЭ в качестве ПАВ полимеризация стирола протека-

Таблица 1. Характеристики полимерных супензий, полученных в присутствии кремнийорганических ПАВ

ПАВ	Объемное соотношение фаз стирол : вода	Средний диаметр частиц D_n , мкм	Полидисперсность	Скорость полимеризации $w_n \times 10^3$, моль/л с	$M_w \times 10^{-5}$	Содержание коагулюма в супензии, %
ОФС	1 : 9	0.4	1.05	3.6	3.2	—
	1 : 4	0.5	1.10	2.7	5.3	—
ПОС-1	1 : 9	0.6	1.1	4.7	5.3	12
	1 : 4	0.7	1.8	4.3	6.2	22
ПОС-2	1 : 9	0.6	1.11	3.7	3.0	7
	1 : 4	0.65	1.3	2.9	4.7	15
ПЭСУ-1	1 : 9	0.4	1.1	4.3	1.6	16
	1 : 4	0.6	1.3	3.9	2.2	30
ПЭСУ-2	1 : 9	0.4	1.02	3.1	3.2	Следы
	1 : 4	0.5	1.05	2.6	4.1	17

Таблица 2. Характеристики полимерных супензий, полученных в присутствии кремнийорганических веществ

Стабилизатор	Объемное соотношение фаз стирол : вода	[ПАВ], мас. % в расчете на стирол	Содержание коагулюма, %	$M_w \times 10^{-5}$	Скорость полимеризации, %/мин	Средний диаметр частиц D_n , мкм	Коэффициент полидисперсности
ГПДС-1	1 : 4	1	7	3.56	0.35	0.76	1.13
	1 : 9	1	Следы	1.91	0.40	0.44	1.23
	1 : 9	3	—	1.35	0.44	0.33	1.04
ГПДС-2	1 : 4	1	7	2.82	0.26	0.67	1.11
	1 : 9	1	Следы	2.65	0.39	0.42	1.06
	1 : 9	3	—	2.18	0.61	0.44	1.02
ПМС-300	1 : 4	1	12	2.49	0.50	0.53	1.03
	1 : 9	1	8	2.25	0.50	0.31	1.04
	1 : 9	8	—	2.06	0.50	0.31	1.03
ГПДС-3	1 : 4	1	6	3.71	0.48	0.50	1.05
	1 : 9	1	Следы	3.45	0.67	0.42	1.02
	1 : 9	2	—	3.23	0.67	0.33	1.01
ПЭСУ-3	1 : 4	1	14	2.29	0.44	0.50	1.39
	1 : 9	1	Следы	2.20	0.46	0.39	1.09
	1 : 9	2	—	2.15	0.47	0.32	1.05
ПЭСУ-4	1 : 4	1	17	2.59	0.40	0.72	1.04
	1 : 9	1	Следы	2.40	0.40	0.47	1.05
	1 : 9	8	—	2.07	0.45	0.32	1.01
СГЭСЭ	1 : 9	1	—	5.0	1.2	0.46	1.05

ет со скоростью, типичной для эмульсионной полимеризации, размер частиц полимерной супензии равен 0.2 мкм.

Полученные в присутствии кремнийорганических стабилизаторов частицы имеют сферическую форму. Средний диаметр частиц составляет 0.4–0.7 мкм, их распределение по диаметрам зна-

чительно уже по сравнению с распределением частиц по диаметрам супензий, получаемых в присутствии ПВС или желатины.

Значения ММ полистирола, полученного в присутствии кремнийорганических ПАВ, близки и находятся в диапазоне значений ММ, обычно наблюдаемых при супензионной полимеризации

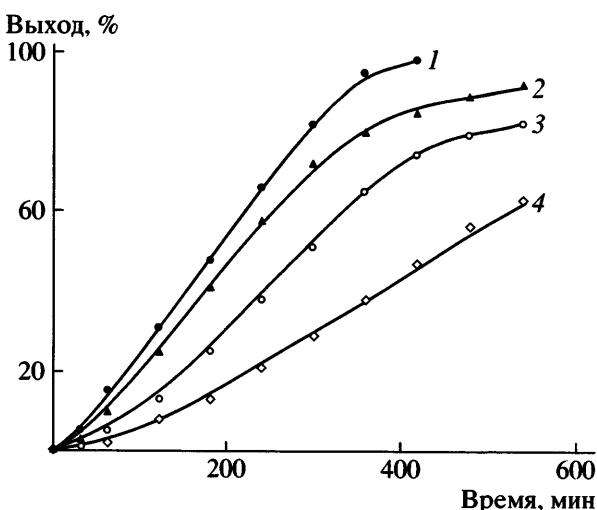


Рис. 4. Зависимость выхода полимера от времени полимеризации при $[OFC] = 1\%$, $[K_2S_2O_8] = 1$ мас. % в расчете на стирол. $T = 80^\circ C$, объемное соотношение стирол : вода 1 : 9 (1), 1 : 6 (2), 1 : 4 (3) и 1 : 2 (4).

в присутствии традиционных ПАВ (ПВС, желатина) – $(200–600) \times 10^3$.

На примере полимеризации стирола в присутствии не растворимого в воде кремнийорганического ПАВ (ОФС) показано, что средний размер полимерных микросфер не изменяется в ходе полимеризации и составляет 0.4–0.5 мкм. С повышением концентрации $K_2S_2O_8$ скорость полимеризации возрастает пропорционально степени 0.5, и устойчивость полимерных суспензий увеличивается.

Полученные результаты позволяют предположить, что в присутствии кремнийорганических соединений полимеризация протекает в ПМЧ, образованных из микрокапель мономера. Кинетические закономерности полимеризации аналогичны наблюдаемым при полимеризации стирола в присутствии ионогенных ПАВ. Для синтеза полимерных суспензий с узким распределением частиц по диаметрам целесообразно использовать кремнийорганические ПАВ, не растворимые в воде.

Авторы выражают благодарность В.В. Северному и А.А. Жданову за предоставление образцов кремнийорганических ПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Черкасов В.Р., Чалых Ф.Е. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 2. С. 178.
2. Грицкова И.А., Крашенинникова И.Г., Аль-Хаварин Д.И., Нусс П.В., Дорохова Е.А., Гжиша Никсиньска И. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 2. С. 182.
3. Прокопов Н.И. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1999.
4. Grickowa I.A., Giziwa E., Ligocki M., Kraseninnikowa I.G. // Polymery. 1991. № 11–12. Р. 418.
5. Крашенинникова И.Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1991.

Heterophase Polymerization of Styrene in the Presence of Organosilicon Compounds of Various Natures

I. A. Gritskova^a, V. S. Papkov^b, I. G. Krasheninnikova^c, and A. M. Evtushenko^c

^a Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

^b Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^c Moscow State University of Technologies and Management,
ul. Zemlyanoi val 73, Moscow, 109004 Russia

e-mail: krosha20051@yandex.ru

Abstract—The heterophase polymerization of styrene has been carried out in the presence of surfactants—organosilicon compounds with different solubilities in aqueous and styrene phases and surface activities at the interface. It has been demonstrated that the stability of polymer suspensions prepared with water-insoluble organosilicon compounds is much higher than that in the presence of organosilicon surfactants soluble in organic and aqueous phases. In the former case, suspensions with narrower particle-size distributions are produced. The stability of polymer microspheres prepared at various monomer-to-water volume ratios has been tested. An increase in the monomer concentration above 25 vol % leads to the loss of system stability.