

УДК 541.64.057

²И.А. Грицкова, ¹Е.М. Шайхутдинов, ¹Г.Ж. Елигбаева, ²Е.В. Милушкова,
²С.А. Гусев, ¹Д.Б. Адиканова*

¹Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева, Казахстан, г. Алматы

²Московский государственный университет тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва

*E-mail: adikanova@bk.ru

Эмульсионная полимеризация стирола в присутствии эмульгаторов марки «лапрол»

Исследована эмульсионная полимеризация стирола в присутствии Лапрола 6003 в качестве ПАВ при различном соотношении мономер-дисперсионная среда (1:4, 1:6, 1:9, 1:25). Установлено, что увеличение концентрации мономера в исходной эмульсии приводит к возрастанию размера микросферных частиц образующейся полимерной суспензии от 0,42 до 0,94 мкм при сохранении ее стабильности и узкого распределения частиц по размерам.

Ключевые слова: эмульсионная полимеризация, стирол, эмульгатор «лапрол», полимерная суспензия, полимерные микросферные частицы, поверхностно-активные свойства.

I.A. Grickova, E.M. Shaikhutdinov, G.Zh. Yeligbayeva, E.V. Milushkova, S.A. Gusev, D.B. Adikanova

Emulsion polymerization of styrene in the presence of emulsifiers named "Laprol"

Emulsion polymerization of styrene in the presence of Laprol 6003 as surfactants, in various ratios of monomer-dispersion medium (1:4, 1:6, 1:9, 1:25) was studied. It was found that increasing of the monomer concentration in the initial emulsion proceeds to increasing of the microsphere particles size of forming polymer suspension from 0.42 to 0.94 microns at the keeping its stability and restricted particle size distribution.

Keywords: emulsion polymerization, styrene, emulsifier laprol, polymer slurry, microsphere particles of polymer, surface-active properties.

И.А. Грицкова, Е.М. Шайхутдинов, Г.Ж. Елигбаева, Е.В. Милушкова, С.А. Гусев, Д.Б. Адиканова

«Лапрол» маркалы эмульгаторлар қатысындағы стиролдың эмульсиялық полимеризациясы

Мономер-дисперсті ортаның әртүрлі қатынасында беттік-белсенді зат ретінде Лапрол 6003 алынып, стиролдың эмульсиялық полимеризациясы зерттелген. Берілген эмульсиядағы мономер концентрациясының жоғарылауы пайда болған полимер суспензиясының микросфералық бөлшектер өлшемінің 0,42-ден 0,94-ке дейін өсуіне әкеледі, соған қарамастан бөлшектердің мөлшері бойынша таралуы және суспензияның тұрақтылығы сақталады.

Түйін сөздер: эмульсиялық полимеризация, стирол, «лапрол» эмульгаторы, полимерлі суспензия, полимерлі микросферлі бөлшектер, беттік-активті қасиеттер.

Введение

В настоящее время в биохимических исследованиях и в практической медицине широкое распространение получили методы тест-анализов биологических препаратов, например, таких как кровь. В качестве инструмента исследования при этом используется электронный ми-

кроскоп, а визуальными объектами наблюдения служат матрицы – носители биолигандов [1]. Они являются твердыми микросферическими полимерными частицами с узким распределением размера по диаметру, который нормируется в определенных пределах (чаще всего от 0,8 до 1 мкм). Кроме того эти частицы должны содержать на поверхности химически активные функцио-

нальные группы, способные к взаимодействию с биополимерами [2].

Одним из способов получения таких микросферических полимерных частиц является эмульсионная полимеризация непредельных мономеров – стирола, метилметакрилата и других. Хотя макромолекулы этих полимеров не содержат функциональные заместители, однако полярные группы эмульгаторов (ПАВ), участвующих в процессе эмульсионной полимеризации, осаждаются на поверхности полимерных частиц в виде прочного межфазного слоя и могут способствовать связыванию белковых молекул (биополимеров) с нейтральными молекулами полимеров за счет координационных или электростатических связей [3,4].

Целью нашего исследования явилась разработка метода эмульсионной полимеризации стирола в присутствии новых промышленных эмульгаторов марки «лапрол». Они являются олигомерными полиалкиленгликолями (продуктами совместной полимеризации окисей этилена и пропилена с глицерином), содержат концевые гидроксильные группы и могут иметь различные значения молекулярной массы (от 2 до 20 тысяч).

Эксперимент

Стирол – технический продукт, очищали от стабилизатора 5%-ным водным раствором едкого натра, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме. Мономер имел $T_{\text{кип}} = 145^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0,906\text{ г/см}^3$, $n_d^{20} = 1,5450$.

Инициатор – персульфат ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), применяли марки “хч” без дополнительной очистки, содержание активного вещества составляет 99,9%;

Лапрол 6003-2Б-18 (ММ = 13000, 8000 и 2500) – продукт алкогольной полимеризации окиси пропилен с глицерином с последующей блоксополимеризацией с окисью этилена. При этом во всех образцах соотношение звеньев этилена и пропилен было одинаковым и составляло 50:50.

Промышленные эмульгаторы: α – (карбок-

сиэтил) – ω – (триметилсилокси) полидиметилсилоксан (ПДС); поливиниловый спирт (ПВС); алкилсульфонат натрия (Е-30); ди-п-толил-о-карбалкоксифенилкарбинол (ДТК); желатина – использовались без предварительной очистки.

Кинетику гетерофазной полимеризации исследовали dilatометрически, межфазное натяжение определяли методом сталагометрии, размеры частиц полимерных суспензий определяли методом электронной сканирующей микроскопии на приборе «S-570» фирмы «НІТАСНІ». Полимеризацию стирола проводили в условиях, обычно используемых для синтеза полимерных суспензий для иммунохимических исследований: объемное соотношение стирол/вода – 1:9, концентрация стабилизатора – 1% масс. в расчете на стирол и инициатора персульфата калия (ПСК) – 1% масс. в расчете на стирол, $T = 80 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Молекулярные массы образцов полистирольных суспензий при различном соотношении мономер/вода рассчитывали по характеристической вязкости.

Результаты и обсуждение

Исследована эмульсионная полимеризация стирола в присутствии в качестве эмульгатора образцов полиалкиленгликоля марки «лапрол» различной молекулярной массы. Для сравнения опыты осуществлялись с применением обычных эмульгаторов: (ПВС, ДТК, ПДС, желатин), а также проводилась полимеризация в массе.

Для начала были определены поверхностно-активные свойства образцов «лапрола» различной молекулярной массы. В таблице 1 представлены значения поверхностного натяжения (σ) в зависимости от концентраций эмульгатора на границе раздела вода-гептан, полученные в стандартных условиях (20°C). По их значениям были рассчитаны энергия Гиббса – (G), максимальная Гиббсовая адсорбция – ($G_{\text{макс}}$), площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ – (S_0), толщина адсорбционного слоя – (δ). Полученные результаты представлены в таблице 1.

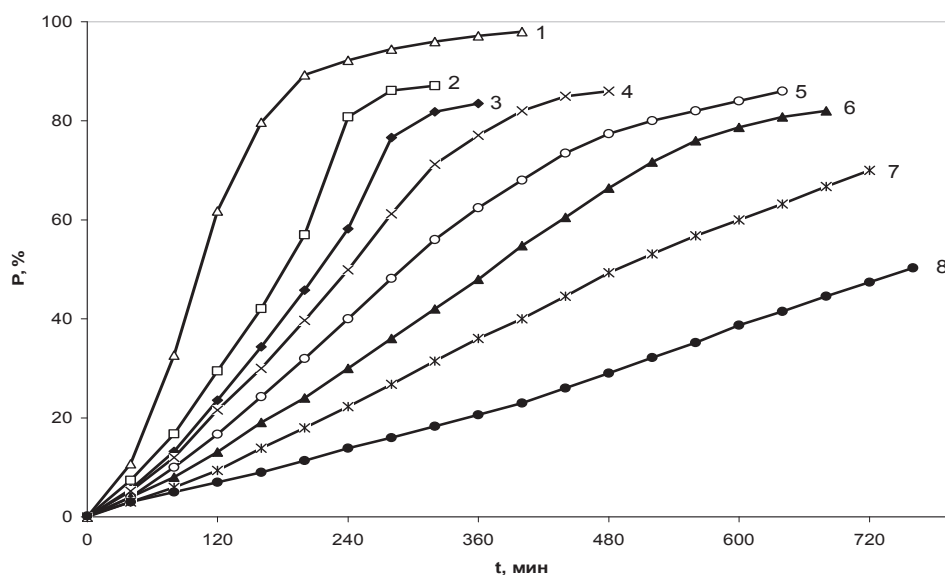
Таблица 1 – Поверхностные свойства полиэтиленгликолей марки «лапрол» различной молекулярной массы

Молекулярная масса Лапрола	σ , мН/м	G , мН*м ² /моль	$\Gamma_{\text{макс}} \cdot 10^6$, моль/м ²	S_0 , Å ²	$\delta \cdot 10^9$, м
2500	32,5	16,0	0,81	207	2,0
8000	27,5	7,5	1,21	137	9,5
13000	26	4,62	1,21	137	15,4
25000	25	1,6	0,81	207	19,9

Как видно из приведенных данных исследованные образцы полиэтиленгликолей «лапрол» обладают достаточной поверхностной активностью, поскольку они снижают поверхностное натяжение и энергию Гиббса. Эти характеристики улучшаются с ростом молекулярной массы образца «лапрола» от 2500 до 25000. Оптимальной концентрацией эмульгаторов является 0,5 г/дл. Дальнейшее повышение этого параметра почти не влияет на значение межфазного натяжения.

Чтобы понять, вызывает ли присутствие «лапрола» какие-либо отклонения от обычных закономерностей гетерофазной полимеризации, была исследована кинетика реакции эмульсионной полимеризации. Кинетические кривые конверсия-время приведены на рисунке 1 (кривые 2 и 3). Видно, что эта зависимость имеет S-образный вид, характерный для гетерофазной полиме-

ризации. Характер этих зависимостей одинаков: период замедленной скорости полимеризации, который обычно связывают с периодом образования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), наблюдали первые 40 мин., далее процесс полимеризации шел с высокой постоянной скоростью («лапрол» 6003 – 0,28%/мин, «лапрол» 5003 – 0,35%/мин) до конверсии 56% и 58%, соответственно, а затем скорость полимеризации существенно возросла из-за гелевого эффекта как видно из кинетических кривых на рисунке 1. Скорость полимеризации стирола в присутствии «лапрола» 6003 и «лапрола» 5003 существенно превышает скорость полимеризации в массе (0,06%/мин.). После конверсии ≈80% скорость процесса замедляется из-за уменьшения концентрации мономера. Полимеризация стирола до конверсии ≈90% протекает за 5 часов.

**Рисунок 1** – Кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии различных ПАВ: 1 – Е-30; 2 – Лапрол 5003; 3 – Лапрол 6003; 4 – ДТК; 5 – ПДС; 6 – ПВС; 7 – желатин; 8 – полимеризация в массе

На этом же рисунке для сравнения представлены кривые конверсия-время, полученные в тех же условиях, но в присутствии обычно применяемых промышленных эмульгаторов: ПВС, желатина, ДТК и Е-30. Видно, что характер этих зависимостей одинаков, они отличаются друг от друга только значениями скорости полимеризации и величиной индукционного периода, соответствующего времени образования ПМЧ.

Из рисунка 1 и таблицы 2 следует также, что наибольшая скорость полимеризации характерна для эмульгатора Е-30. Несколько ниже скорость

в присутствии образцов «лапрола»; при этом, она существенно выше, чем в случае применения остальных промышленных эмульгаторов.

Суспензии, полученные в присутствии «лапрола» 6003 и «лапрола» 5003, отличаются высокой устойчивостью реакционной системы в процессе полимеризации, что подтверждается отсутствием коагулюма в суспензиях (таблица 2). Кроме того полученные суспензии практически монодисперсны: соотношение D_w/D_n почти равно 1. Однако размер полимерных частиц невелик, он составляет 0,5-0,6 мкм.

Таблица 2 – Скорость полимеризации с различными эмульгаторами (ПАВ) и характеристика эмульсий

ПАВ	V, %/мин.	d, мкм	D_w/D_n	Коагулюм, %
Лапрол 5003	0,35	0,52	1,02	нет
Лапрол 6003	0,28	0,62	1,04	нет
ПДС	0,19	0,43	1,01	нет
ПВС	0,15	0,60	1,45	25,2
Желатин	0,11	0,55	1,50	33,4

Чтобы оценить влияние концентрации мономера в реакционной смеси на диаметр образующихся полимерных частиц, реакцию полимеризации проводили (в присутствии «лапрол» 6003) в широком интервале объемных соотношений

мономер : водная фаза – от 1:4 до 1:25 при одной и той же навеске мономера. Содержание инициатора со стабилизатора при этом оставалось постоянным во всех опытах. Полученные кинетические кривые показаны на рисунке 2.

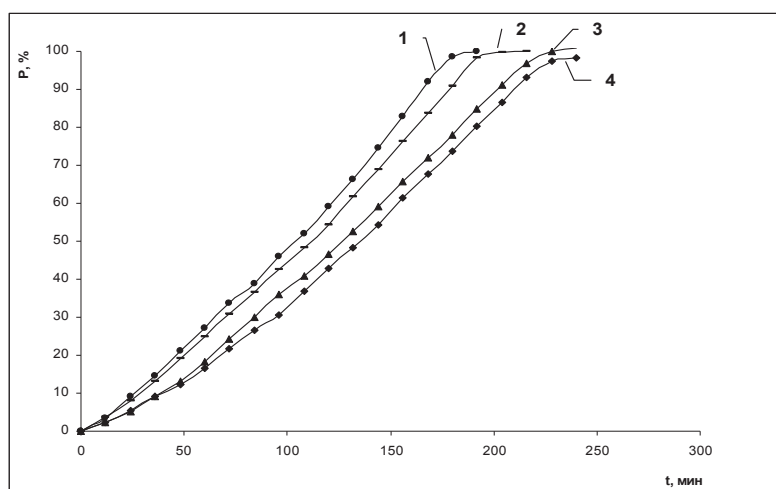


Рисунок 2 – Кривые конверсия-время, полученные при полимеризации стирола в присутствии «лапрола» 6003, соотношении мономер/вода в эмульсионной среде : 1 – 1:25; 2 – 1:9; 3 – 1:6; 4 – 1:4

Как видно из рисунка скорость реакции при разбавлении эмульсии уменьшается и время достижения полной конверсии возрастает от 170 до 220 мин. При всех соотношениях мономер:вода сохраняется высокая устойчивость реакционной

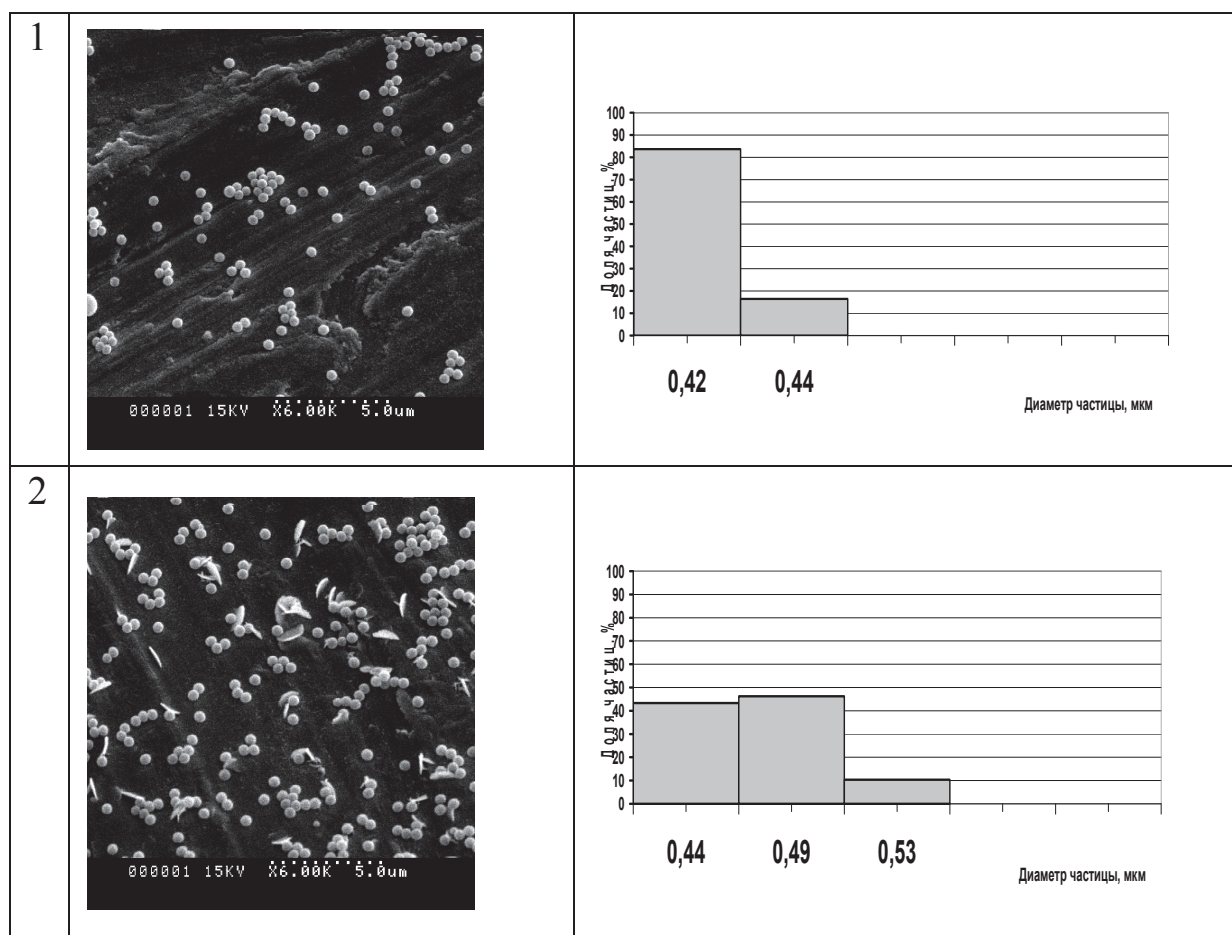
системы; об этом свидетельствует отсутствие коагулюма (таблица 3); а полимерная система характеризуется узким распределением частиц по размерам, т.к. соотношение D_w/D_n очень близко к единице.

Таблица 3 – Характеристики полистирольных суспензий, стабилизированных Лапролом 6003 при различном соотношении фаз

Соотношение фаз мономер/вода	Среднечисловой диаметр частиц, мкм	Полидисперсность D_w/D_n	Коагулюм	Среднечисловая молекулярная масса
1:25	0,423	1,001	–	184092
1:9	0,47	1,013	–	176044
1:6	0,74	1,013	–	155588
1:4	0,94	1,010	–	141906

В таблице 3 представлены также значения молекулярной массы образующихся полимеров, вычисленные по характеристической вязкости.

Видно, что разбавление эмульсии приводит к некоторому возрастанию этого показателя (от 140 до 180 тысяч).



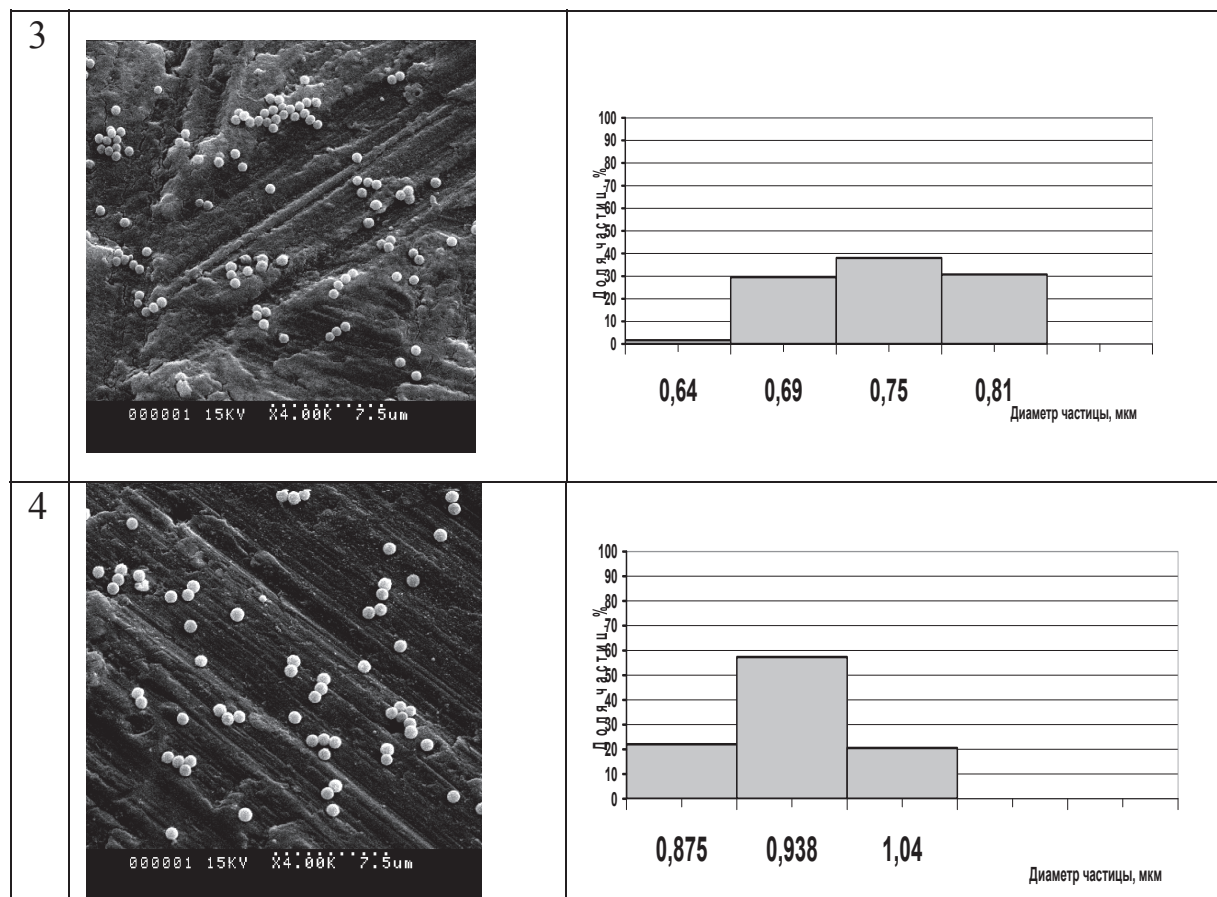


Рисунок 3 – Микрофотографии полистирольных частиц и гистограммы распределения их по размерам, полученные при разном соотношении мономер/вода в присутствии Лапрола 6003: 1 – 1:25; 2 – 1:9; 3 – 1:6; 4 – 1:4

Как показали микрофотографии эмульсий (рисунок 3), при увеличении концентрации мономера в системе, т.е. при изменении соотношения мономер/вода от 1:25 до 1:4 происходит увеличение размера полимерных частиц от 0,42 до 0,94.

Заключение

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Полиалкиленгликоли марки «лапрол» обладают ярко выраженным поверхностно-активными свойствами и могут использоваться в роли

ПАВ в эмульсионной полимеризации стирола. Свойства эмульгатора «лапрол» улучшаются с ростом молекулярной массы.

2. Увеличение концентрации мономера в дисперсионной среде при изменении соотношения вода:мономер от 1:25 до 1:4 (навеска мономера одинакова) приводит к возрастанию среднего диаметра микросферных частиц полимерной суспензии от 0,42 до 0,94 мкм при некотором снижении молекулярной массы полимера (от 141906 до 184092). При этом сохраняется стабильность полимерной суспензии и узкое распределение микрочастиц по размерам.

Литература

- 1 Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Черкасов В.Р., Чалых Ф.Е. Синтез монодисперсных функциональных полимерных микросфер для иммуно-диагностических исследований // Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – № 2. – С. 178–192.
- 2 Крашенинникова И.Г. Полимерные суспензии медико-биологического назначения с узким распределением частиц по размерам: автореф. ... док.хим.наук. – М., 2007. – 38 с.
- 3 Семенова Г.К., Бутарева С.В., Царькова М.С. Влияние способа введения эмульгатора на процесс полимеризации моно-

меров различной природы // Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по каучукам общего назначения. – Воронеж. – 1998. – С. 21.

4 Кирютина О.П. Изучение начальной стадии полимеризации стирола: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2008. – 23 с.

References

1 Prokopov N.I., Grickova I.A., Cherkasov V.R., Chalyh F.E. Synthesis of monodisperse functional polymeric microspheres for immuno-diagnostic studies [Sintez monodispersnykh funktsionalnykh polimernykh mikrosfer dlya immuno-diagnosticheskikh issledovaniy]. *Uspekhi khimii – Russ. Chem. Rev.*, 1996, 65(2). P. 178-192.

2 Krashenninnikova I.G. The biomedical purpose polymer suspensions with a narrow particle size distribution. Author's abstract. [Polymernye suspenzii medico-biologicheskogo naznacheniya s uzkim raspredeleniem chastits po razmeram]. Moscow, 2007. 38 p.

3 Semenova G.K., Butareva S.V., Tsar'kova M.S. Influence of the route of emulsifier administration for the polymerization of monomer of different nature [Vliyanie sposoba vvedeniya emulgatora na protsess polimerizatsii monomerov razlichnoy prirody]. Abstracts of the II All-Union Conference on the rubber of general purpose. Voronezh, 1998. P. 21.

4. Kiryutina O.P. Study initial stage of polymerization of styrene. Author's abstract. [Izuchenie nachalnoy stadii polimerizatsii stirola]. – Moscow, 2008. 23 p.