

На правах рукописи

КИРЮТИНА ОЛЬГА ПЕТРОВНА

Изучение начальной стадии гетерофазной полимеризации стирола

Специальности: 02.00.06 - высокомолекулярные соединения

02.00.11 – коллоидная химия и физико-химическая механика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

МОСКВА, 2008

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время эмульсионная полимеризация широко используется для синтеза полимеров и полимерных суспензий, которые находят применение в различных областях народного хозяйства.

Несмотря на то, что этот способ синтеза полимерных суспензий известен давно, до сих пор остается невыясненным и широко дискутируемым в литературе вопрос о механизме образования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ). Это объясняется тем, что отсутствуют подробные исследования начальной стадии полимеризации, что связано со сложностью процессов, протекающих в этот период.

Начальная стадия определяет основные параметры процесса: скорость полимеризации, диаметры частиц и их распределение по размерам, молекулярную массу полимеров и их ММР. Поэтому все исследования, посвященные изучению процессов, протекающих в начале полимеризации, и выяснение факторов, позволяющих целенаправленно влиять на основные параметры процесса, являются актуальными.

Цель работы. Изучение начальной стадии эмульсионной полимеризации стирола в статических условиях и коллоидно-химических свойств полученных полимерных суспензий для выяснения механизма образования частиц.

Научная новизна

- Изучена кинетика формирования полимерных частиц и ζ -потенциала в их межфазных слоях и установлено, что при полимеризации стирола в отсутствие перемешивания в образовании ПМЧ всегда участвуют микрокапли мономера.
- Установлено, что при проведении полимеризации стирола в статических условиях с предварительным насыщением мономером водной фазы при иницировании полимеризации образуются ПМЧ с узким РЧР и высокой устойчивостью в процессе синтеза.

- Экспериментально показано, что микрокапли мономера являются основным местом формирования ПМЧ при проведении полимеризации стирола в статических условиях с одновременным синтезом эмульгатора на границе раздела фаз и при добавлении ПАВ в мономер.
- Показано, что способ добавления МАК в систему существенно влияет на устойчивость образующейся полимерной суспензии.
- Установлено, что образующиеся в водной фазе поверхностно-активные олигомерные радикалы вносят существенный вклад в устойчивость полимерных суспензий, полученных при инициировании процесса маслорастворимыми инициаторами и в условиях одновременного синтеза нерастворимых в воде ПАВ.
- Определены условия синтеза полимерных суспензий для создания тест-систем, используемых в иммунохимических исследованиях.

Практическая значимость

- Разработаны рецептуры синтеза полимерных суспензий с заданным комплексом свойств, пригодных для создания тест-систем на С-реактивный белок.

Автор защищает:

1. Кинетику формирования ПМЧ при полимеризации стирола в статических условиях.
2. Роль поверхностно-активных олигомерных радикалов в формировании факторов устойчивости в поверхностных слоях ПМЧ.
3. Факторы воздействия на границу раздела фаз и образование микроэмульсии.
4. Влияние способа введения МАК в систему на коллоидно-химические свойства полимерной суспензии.
5. Сравнительный анализ литературных и полученных экспериментальных данных по формированию ПМЧ при полимеризации в статических условиях.

6. Использование полимерных микросфер, полученных полимеризацией стирола в статических условиях, для создания тест-систем.

Личное участие автора состояло в постановке задач и методов исследования, проведении экспериментов, обсуждении полученных результатов.

Апробация работы. Результаты исследований и основные положения диссертации докладывались и обсуждались на научно-технических конференциях «Научоемкие химические технологии» (Москва, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2005, 2007), международной научно-технической конференции «Наука и образование» (Мурманск, МГТУ, 2006), международной научно-технической конференции «Научоемкие химические технологии» (Самара, СГТУ, 2006).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе из них 2 статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Материалы диссертации изложены на 147 страницах машинописного текста, включая 11 таблиц, 66 рисунков. Список литературы содержит 125 наименований.

Во **Введении** дано обоснование актуальности диссертационной работы и сформулирована ее цель.

Глава I. В **Литературном обзоре** рассмотрены основные механизмы образования частиц при эмульсионной полимеризации, представлен подробный анализ современных публикаций по данной тематике.

Глава II. В **Экспериментальной части** описаны исходные вещества, способы их очистки и использованные в работе методы исследования (просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ), динамическое светорассеивание, гель-проникающая хроматография, фотон-корреляционная спектроскопия, сталагмометрия).

Глава III. Результаты и их обсуждение.

В литературе широко дискутируется вопрос о формировании полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) при гетерофазной полимеризации мономеров. Полученные результаты исследований однозначно свидетельствуют о том, что механизм их образования зависит от способа получения эмульсии, природы мономера и ПАВ. ПМЧ могут формироваться из мицелл эмульгатора, микрокапель мономера, по механизму гомогенной нуклеации, а в некоторых случаях по всем трем механизмам одновременно.

Число частиц и их распределение по размерам существенно зависит от времени образования в их межфазных слоях факторов стабилизации (электростатического и структурно – механического или того и другого одновременно).

Отсутствие однозначных данных о механизме образования ПМЧ объясняется сложностью исследования начальной стадии гетерофазной полимеризации, а именно тем, что при смешении мономера и водного раствора инициатора протекают одновременно несколько процессов: эмульгирование мономера, инициирование полимеризации, образование ПМЧ, формирование межфазных адсорбционных слоев на их поверхности, определяющих устойчивость ПМЧ с момента их существования. Разделить эти стадии гетерофазной полимеризации для того, чтобы изучить их особенности, весьма сложно и нецелесообразно, поскольку каждая из них отдельно не будет отражать реальный процесс. Поэтому для изучения стадии образования ПМЧ создают модельные системы, близкие к изучаемым процессам, позволяющие наблюдать за изменениями, происходящими в системе при инициировании полимеризации.

В данной работе такие модельные условия были созданы из органической фазы (стирола), наслоенной на водную фазу с сохранением границы раздела. В процессе инициирования полимеризации наблюдали за изменением состояния границы раздела фаз, измеряли межфазное и поверхностное натяжение, размеры частиц, РЧР, ζ -потенциал и

молекулярную массу полимеров. Изучали две модельные системы. Первую получали наложением мономера на воду и выдерживанием её при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение разного времени для достижения концентрации мономера в воде ниже и равной его предельной растворимости, а затем вводили инициатор.

Вторая система моделировала полимеризацию мономера, проводимую при одновременно протекающих процессах эмульгирования мономера, иницирования полимеризации и формирования ПМЧ. В этом случае стирол наслаивали на водный раствор инициатора и реактор помещали в термостат, в котором поддерживали температуру, равную $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.1. Полимеризация стирола в водной фазе при концентрации ниже и близкой к предельной растворимости в воде.

Изучение зависимости концентрации стирола в воде от времени контакта фаз позволило определить предельную концентрацию мономера в водной фазе (1.7 ммоль/л) и время, за которое она достигается (6 часов).

Кинетику образования ПМЧ из мономера, растворенного в воде, изучали по изменению проводимости водной фазы и оптического пропускания света при концентрациях стирола ниже (0.07 ммоль/л) и близкой к предельной концентрации насыщения (1.5 ммоль/л) (рис. 1).

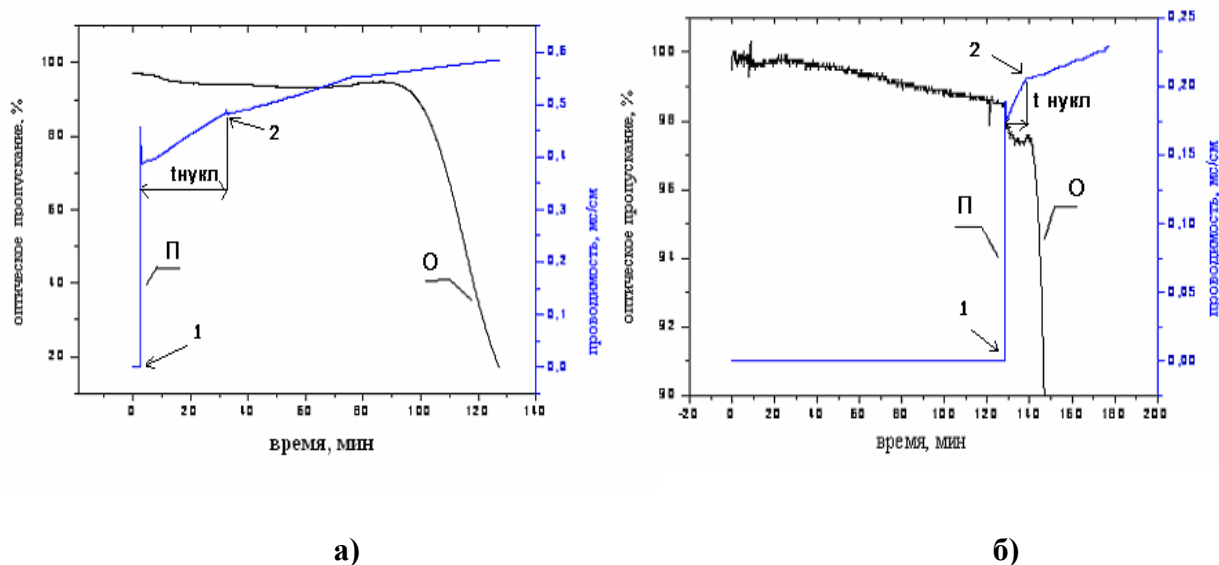


Рис. 1. Зависимости проводимости (П) водной фазы и оптического пропускания света (О) частицами от времени полимеризации при различной концентрации стирола в воде до начала полимеризации: а) $C_{St} < 0.07\text{ ммоль/л}$; б) $C_{St} = 1.25\text{ ммоль/л}$.

Инициатор (персульфат калия, ПК) добавляли в водную фазу сразу после наложения мономера на водную фазу и после предварительного выдерживания системы в течение 5, 10, 30, 90, 120 и 180 минут при температуре 70°C . Точка 1 соответствует времени, при котором добавляли инициатор в воду при низкой концентрации стирола. При иницировании полимеризации наблюдается резкое увеличение проводимости водной фазы (до 0.4 мСм/см) из-за одновременного образования ионов и ион-радикалов при распаде инициатора, а затем проводимость водной фазы монотонно увеличивается в течение 2 часов наблюдения до 0.55 мСм/см . На зависимости проводимости водной фазы от времени выдерживания системы наблюдается три точки перегиба через 5, 40 и 90 мин. Величина пропускания света водной фазой мало изменяется до 90 мин выдерживания системы, а затем резко уменьшается (рис. 1 а). При концентрации мономера в водной фазе, близкой к величине, соответствующей предельному насыщению мономером, при иницировании полимеризации (примерно через 130 мин выдерживания системы при $T = 70^{\circ}\text{C}$) проводимость водной фазы возрастает до 0.2 мСм/см и одновременно уменьшается оптическое пропускание водной фазы (рис. 1 б). Время, при котором наблюдается изменение проводимости водной фазы, зависит от концентрации стирола в воде (рис. 2).

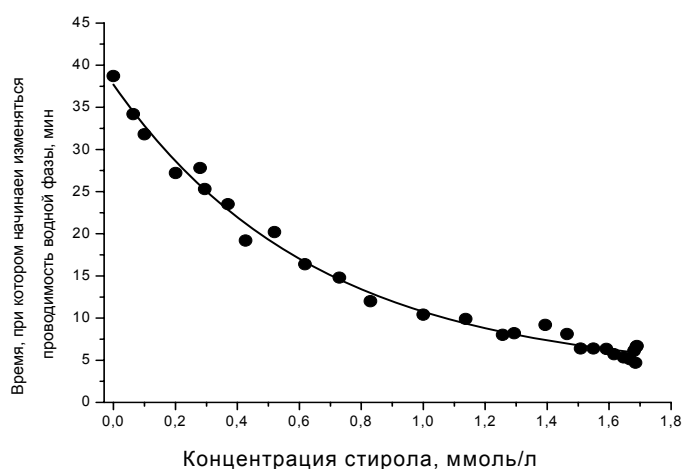


Рис. 2. Зависимость времени, при котором наблюдается изменение проводимости водной фазы, от концентрации стирола в водной фазе.

При концентрации стирола в воде менее 0.07 ммоль/л изменение проводимости водной фазы наблюдается примерно через 40 мин

выдерживания системы в реакторе, а при концентрации 1.25 ммоль/л – через 8 мин.

Кинетика изменения диаметров частиц полимерной суспензии на начальной стадии процесса показана в таблице 1.

Таблица 1. Изменение средних размеров частиц от времени полимеризации при различной начальной концентрации стирола в водной фазе.

Время пол-ции, мин	D ₁ (C _{St} = 0 ммоль/л), нм	D ₂ (C _{St} = 0.072 ммоль/л), нм	D ₃ (C _{St} = 0.46 ммоль/л), нм	D ₄ (C _{St} = 1.1 ммоль/л), нм	D ₅ (C _{St} = 1.25 ммоль/л), нм	D ₆ (C _{St} = 1.5 ммоль/л), нм
10	256 39	255 36	127 45	309 56	76	92
30	125 38	371 86	104	112	123	133
40	222 50	319 95	118	123	141	148
60	297 46	355 91	121	134	152	159
90	219 57	121 64	129	150	159	165
120	121 50	81	133	155	173	176
150	119 59	101	136	161	178	186
180	132 68	114	142	168	183	195
210	74	121	146	178	191	216

Видно, что при низкой концентрации мономера в водной фазе (до 0.07 ммоль/л) в течение полимеризации образуются частицы с диаметрами ~ 250

и 40 нм. В ходе полимеризации диаметры больших частиц уменьшаются до 130 нм, а маленьких возрастают до 70 нм.

При концентрации стирола выше 1 ммоль/л образуются полимерные суспензии с большим размером частиц, которые в процессе полимеризации увеличиваются в 1,5 раза, распределение частиц по размерам становится значительно уже (рис. 3).

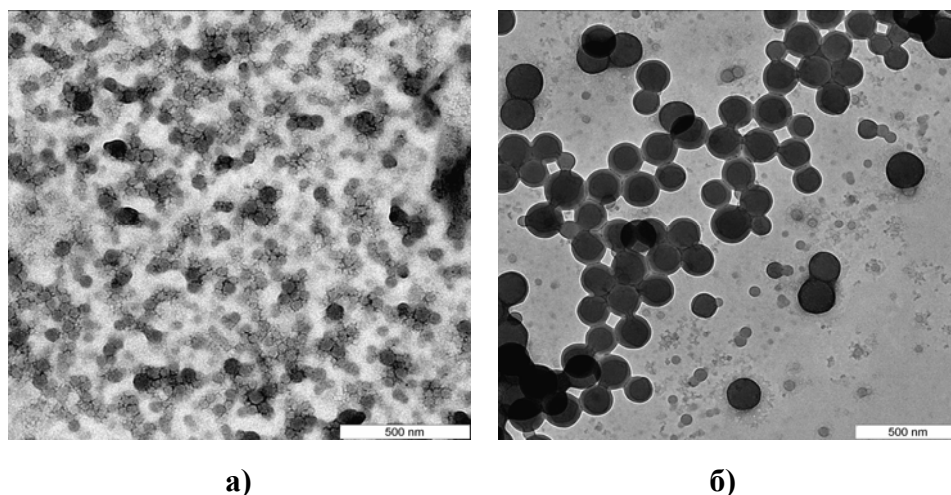


Рис. 3. Микрофотографии частиц (после 3 ч 30 мин полимеризации), образованных при полимеризации стирола в отсутствие ПАВ при концентрации стирола в водной фазе: а) < 0.07 ммоль/л; б) 1.5 ммоль/л.

На рис. 4 приведены данные по изменению ζ -потенциала частиц от времени полимеризации. Видно, что уже на начальной стадии процесса (в течение 20-40 мин выдерживания системы) одновременно с образованием частиц формируется и электростатический фактор стабилизации в их межфазных слоях и ζ -потенциал частиц составляет величину порядка -50 мВ.

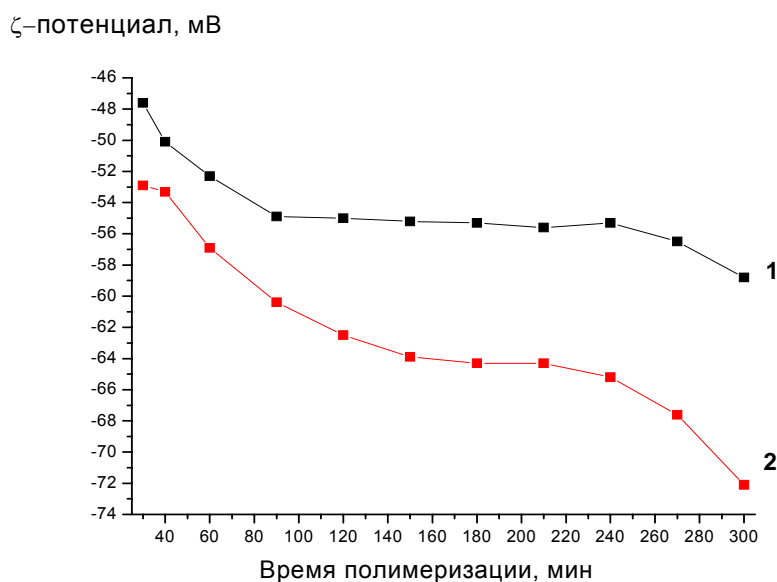


Рис. 4. Зависимость изменения ζ -потенциала ПМЧ от времени полимеризации при различной концентрации стирола в воде:
1- $C_{St} < 0.07$ ммоль/л;
2- $C_{St} = 1.25$ ммоль/л.

Через ~ 5 часов выдерживания системы в реакторе ζ -потенциал частиц составляет – 60 мВ (при концентрации мономера в водной фазе 0.07 моль/л) и – 80 мВ (при концентрации 1.25 ммоль/л). В начале процесса через 20-40 мин молекулярная масса полимера, полученного при полимеризации в воде при концентрации мономера, равной 1.25 ммоль/л, составляет 120000 г/моль, а при его концентрации < 0.07 ммоль/л ~ 3000 г/моль.

Полученные результаты позволяют высказать следующую гипотезу о формировании ПМЧ в этих условиях. При низкой концентрации мономера в воде при иницировании полимеризации образуются олигомерные поверхностно-активные радикалы. Они адсорбируются на границе раздела фаз и согласно их растворимости в стироле переходят в органическую фазу, вызывая микроэмульгирование мономера и полимеризацию в образовавшихся микрокаплях. Одновременно с участием небольшого числа олигомерных поверхностно-активных радикалов, достигших критической величины, происходит образование ПМЧ по механизму гомогенной нуклеации. Невысокая концентрация поверхностно-активных олигомерных радикалов не обеспечивает устойчивости образовавшимся ПМЧ, что приводит к их коагуляции. При концентрации мономера, близкой к предельной растворимости в воде, концентрация олигомерных радикалов много выше и поэтому устойчивость ПМЧ достаточна, чтобы обеспечить узкое распределение частиц по размерам.

Изучение полимеризации стирола в статических условиях без предварительного насыщения водной фазы мономером, при которых одновременно протекают процессы полимеризации в воде, микроэмульгирования мономера, иницирования полимеризации в микрокаплях мономера, формирования факторов устойчивости в межфазных слоях ПМЧ, проводили при двух температурах: 60 и 80 °С (рис. 5). Видно, что в течение 100 мин полимеризации при 60 °С средние диаметры частиц изменяются в широком интервале значений, от 1500 до 150 нм, по-видимому, из-за протекающих процессов их дробления и коалесценции.

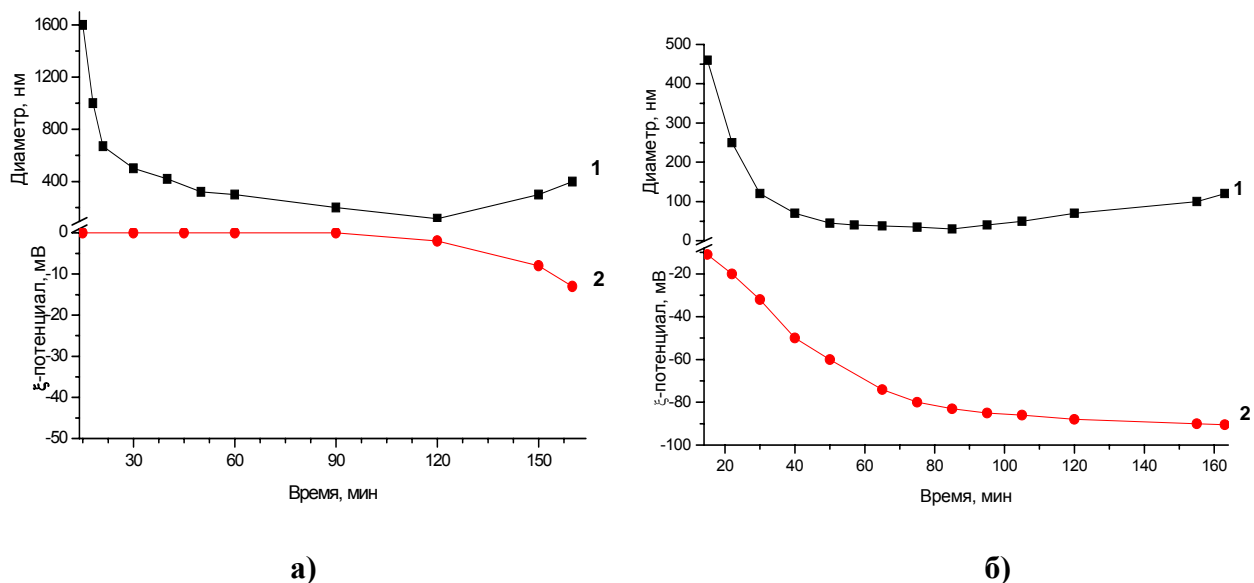


Рис. 5. Зависимость размеров (1) и ζ - потенциала (2) ПМЧ в процессе БЭП стирола в статических условиях. Объемное соотношение фаз стирол / водный раствор ПК (1:3), концентрация ПК в воде (1% масс на стирол). Температура полимеризации: **а** – при 60 °С; **б** – при 80 °С.

При полимеризации стирола при 60 °С в течение длительного времени ПМЧ слабо заряжены, по-видимому, из-за низкой концентрации олигомерных радикалов и медленной диффузии ионогенных фрагментов полимерных цепей к границе раздела фаз. При полимеризации стирола при 80 °С при прочих равных условиях через 45 мин полимеризации средний диаметр ПМЧ становится равным 60 нм и практически не изменяется во времени, средняя молекулярная масса полимера составляет $0.8 \cdot 10^6$, а ζ -потенциал ПМЧ к этому времени уже равен –80 мВ, т.е. на поверхности уже сформированы электростатический и структурно-механический факторы устойчивости. Структурно-механический фактор устойчивости формируется полимером, образующимся на границе раздела фаз.

Эти результаты показывают, что при 80 °С полимеризация начинается в воде и на границе раздела фаз. Образованные в воде поверхностно-активные олигомерные радикалы адсорбируются на границе раздела фаз, переходят в стирол согласно растворимости в нем и усиливают процессы дробления мономера и микроэмульгирования. Микрокапли мономера становятся основным источником образования ПМЧ, а быстрое

формирование факторов устойчивости в их межфазных слоях обеспечивает им устойчивость к коалесценции. При 80⁰С эти процессы протекают со значительно большей интенсивностью, чем при 60⁰С.

3.2. Полимеризация стирола в статических условиях в присутствии ПАВ.

Эти исследования проводили с целью изучения влияния присутствия ПАВ на изменение состава исходной системы, концентрацию поверхностно-активных олигомерных радикалов и на устойчивость ПМЧ.

Полимеризацию стирола проводили в статических условиях в присутствии ионогенного ПАВ, алкилсульфоната натрия (Е-30), и неионного - цетилового спирта со степенью оксиэтилирования 20 (Ц-20), взятых при концентрациях выше и равной ККМ. Температура полимеризации составляла 50⁰С, в качестве инициатора использовали ПК.

Эмульгаторы Е-30 и Ц-20 отличаются друг от друга разной растворимостью в стироле. Если Е-30 практически не растворим в стироле, то Ц-20 в стироле растворим. Это означает, что при любом способе получения исходной системы будет наблюдаться массоперенос неионного эмульгатора через границу раздела фаз до установления равновесной концентрации его в обеих фазах. Интенсивность диффузионного перераспределения ПАВ между фазами резко возрастает при добавлении их в мономер, т.е. ту фазу, в которой они менее растворимы. Добавление эмульгаторов Е-30 и Ц-20 в водную фазу в количестве, близком к ККМ, приводит к понижению межфазного натяжения до 5 и 17 мН/м соответственно. При добавлении их в мономер межфазное натяжение понижается до 3 и 5 мН/м соответственно для Е-30 и Ц-20 (рис. 6).

Заметно изменяются и величина предельной адсорбции, Γ_{\max} , и поверхностной активности, G . Если при наслоении стирола на водный раствор Е-30 $\Gamma_{\max} = 4.5 \cdot 10^{-6}$ моль/м², а $G = 31$ мНм²/моль, то при наслоении стирольной суспензии Е-30 на воду эти величины соответственно были равны $13.7 \cdot 10^{-6}$ моль/м² и 278 мНм²/моль (табл. 2). Аналогичное изменение

этих величин наблюдалось и в случае с Ц-20. В первой системе (стирол / водный раствор ПАВ) Γ_{\max} и G соответственно были равны $1 \cdot 10^{-6}$ моль/м² и 100 мНм²/моль, а во втором (стирольный раствор ПАВ / вода) $16 \cdot 10^{-6}$ моль/м² и 390 мНм²/моль. Таким образом, при введении Е-30 в мономер поверхностная активность (G) на порядок выше, а в случае Ц-20 – в 4 раза.

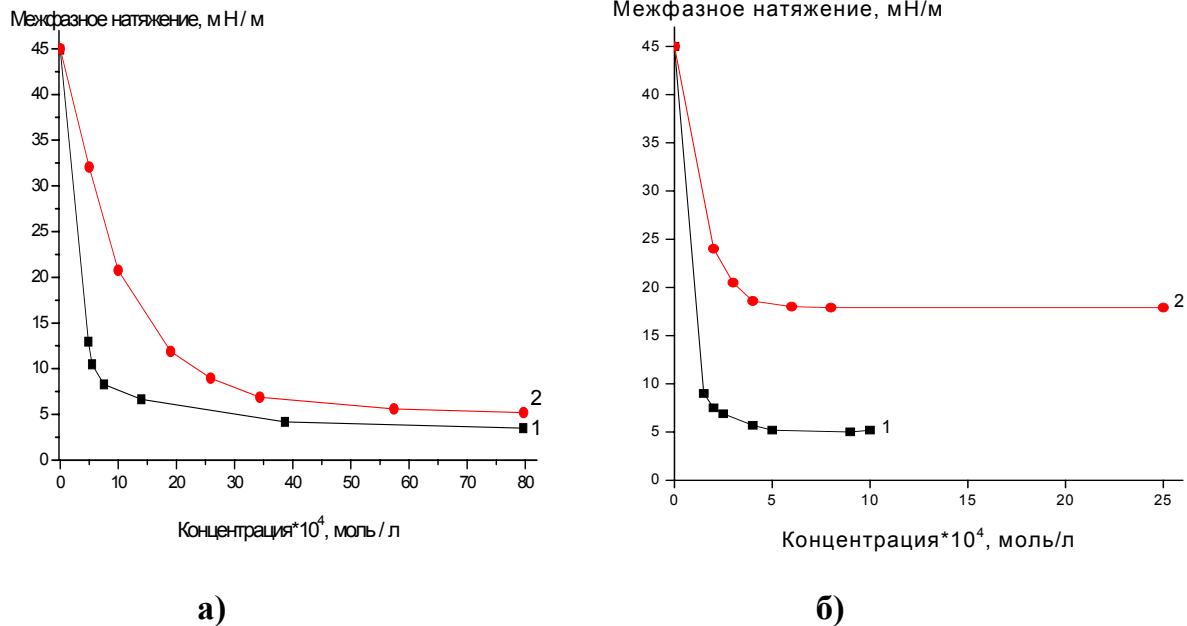


Рис. 6. Изотермы межфазного натяжения на границе фаз вода-стирол (соотношение фаз 1:1) при добавлении эмульгаторов Е-30 (а) и Ц-20 (б): 1 – эмульгатор введен в стирол; 2 – эмульгатор введен в воду.

Таблица 2. Коллоидно-химические свойства ПАВ при различных способах введения эмульгаторов в систему.

Добавление ПАВ в фазу, [Э] = 4 % масс в расчете на мономер	ККМ, моль/м ³	$\Gamma_{\max} \cdot 10^6$ моль*м ⁻²	S_{\min}, A^{02}	$G,$ мНм ² /моль	$W,$ кДж/моль
Е-30 в воду	2.1	4.5	40	31	20
Е-30 в стирол	--	13.7	--	278	28
Ц-20 в воду	0.5	1	150	100	18
Ц-20 в стирол	--	16	--	390	29

Отличительной особенностью исследуемых систем является образование микроэмульсии на границе раздела фаз (рис. 7).

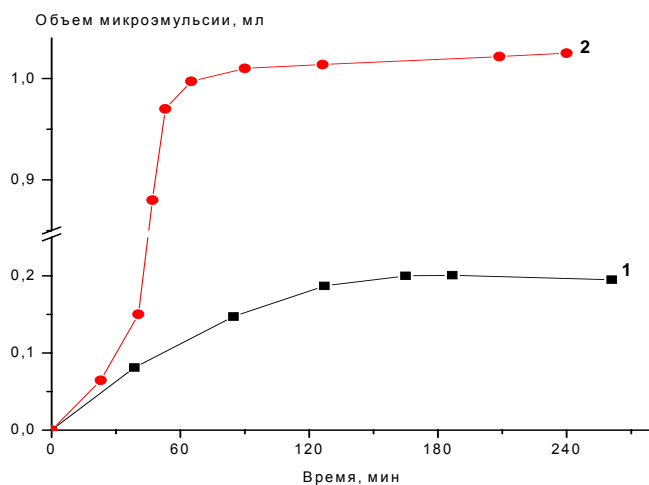


Рис. 7. Кинетика нарастания микроэмульсии в системах при $T = 50^{\circ}\text{C}$. Концентрация эмульгатора $C_3 = 0.12\%$ масс., концентрация инициатора ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) $C_{\text{ПК}} = 1.4 \cdot 10^{-2}$ моль/л: 1 - стирол-водный раствор Е-30 с ПК; 2 - стирол-водный раствор Ц-20 с ПК.

В присутствии Е-30, взятой при концентрации, близкой к ККМ, и добавленной в воду, микроэмульсия визуально не обнаружена, а при добавлении Е-30 в мономер наблюдается образование тонкого «белого пояса» вблизи стенок реактора. В присутствии Ц-20 при добавлении его в мономер и в воду образование ПМЧ начинается примерно через 10 мин выдерживания системы при 50°C .

Основным местом образования ПМЧ в присутствии ПАВ становятся микрокапли мономера. Их устойчивость обеспечивается ПАВ и олигомерными поверхностно-активными радикалами, распределение частиц по размерам становится узким. Полученные результаты отчетливо свидетельствуют о возможности целенаправленного изменения состава исходной эмульсии путем изменения порядка введения ПАВ в систему.

3.3. Полимеризация стирола в статических условиях с одновременным синтезом ПАВ на границе раздела фаз.

Известно, что эмульсии мономеров, полученные при обычном способе проведения полимеризации при перемешивании в условиях синтеза эмульгатора на границе раздела фаз, высокодисперсны и состоят в основном из микрокапель мономера, из которых образуются ПМЧ. Образование эмульгатора происходит по реакции нейтрализации длинноцепочечной

карбоновой кислоты, предварительно растворенной в мономерной фазе эмульсии, водным раствором щелочи. Этот процесс сопровождается сильным понижением межфазного натяжения (менее 1 мН/м), эффективным дроблением мономера и его микроэмульгированием. Представляло интерес выяснить, проявляется ли в этих условиях влияние поверхностно-активных олигомеров, образованных при полимеризации стирола в воде, на устойчивость реакционной системы и формирование ПМЧ. С этой целью была изучена полимеризация стирола в статических условиях с одновременным синтезом ПАВ на границе раздела фаз, инициированная ДАК и персульфатом калия (ПК). Для этого лауриновую или олеиновую кислоты предварительно растворяли в стироле, а гидроксид калия или бария – в воде. В этом случае на границе раздела фаз одновременно протекают две реакции: синтез соли карбоновой кислоты (лаурата, олеата калия или бария) и инициирование полимеризации в микрокаплях мономера, образованных в результате сильного понижения межфазного натяжения до 5 мН/м, а в водной фазе – образование поверхностно-активных олигомерных радикалов.

Через 30 мин выдерживания системы при 70 °С диаметры ПМЧ составляют ~ 50 нм, и их РЧР узкое (рис. 8), средняя молекулярная масса полимера составляет $1 \cdot 10^6$.

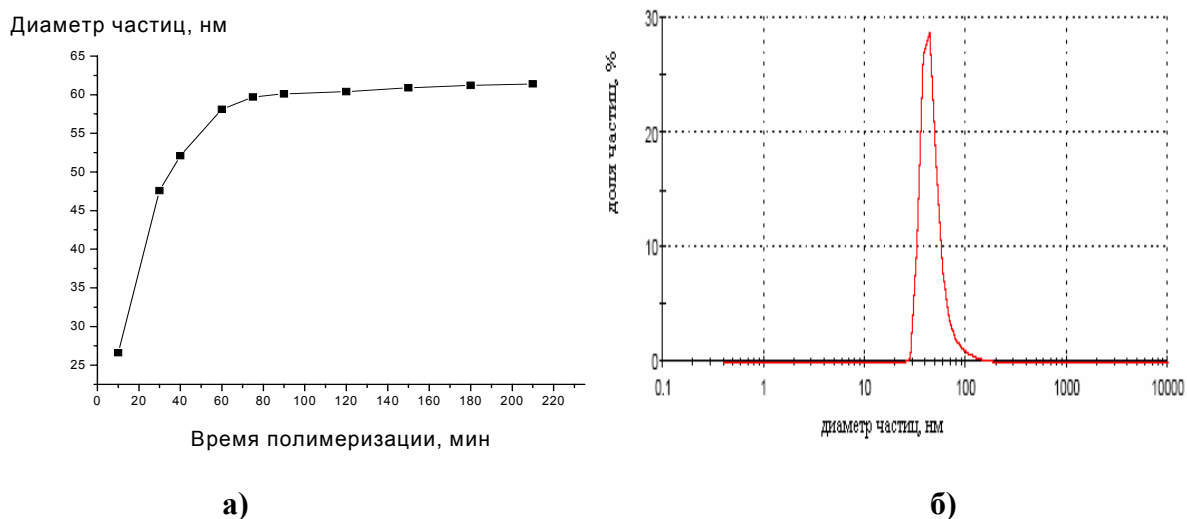


Рис. 8. Зависимость изменения диаметров частиц от времени полимеризации (а) и распределение частиц по размерам (б) при синтезе лаурата калия на границе раздела фаз.

Полимерная суспензия устойчива в течение всего процесса полимеризации за счет формирования электростатического фактора устойчивости (ζ -потенциал = - 85 мВ) (рис. 9) и структурно-механического – за счет образования высокомолекулярного полимера в поверхностных слоях ПМЧ.

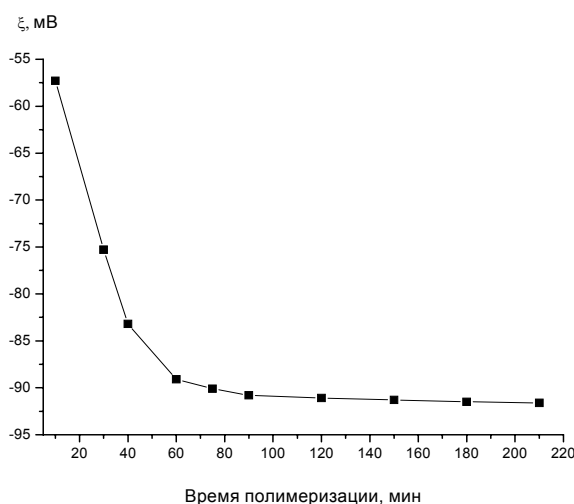


Рис. 9. Зависимость изменения ζ -потенциала частиц полимерных суспензий от времени полимеризации при синтезе лаурата калия на границе раздела фаз.

Другая картина наблюдается при инициировании полимеризации ДАК. Реакционная система неустойчива, образуется коагулом, полимерная система характеризуется широким РЧР. Полученные результаты объясняются как низкой скоростью протекания полимеризации, так и реакции нейтрализации кислоты щелочью и отсутствием поверхностно-активных олигомерных радикалов в водной фазе, повышающих устойчивость ПМЧ.

Сравнение данных по распределению частиц по размерам при обычном способе добавления ПАВ (в воду) и при их образовании на ГРФ показывает, что полимерные суспензии, полученные в условиях образования эмульгатора на ГРФ, имеют меньший диаметр и более узкое РЧР.

В исследуемых системах, инициированных ПК, выявить роль поверхностно-активных олигомеров в явном виде не удалось, по-видимому, из-за высокой концентрации ПАВ практически с начала полимеризации.

3.4. Сополимеризация стирола с метакриловой кислотой (МАК) и влияние способа введения МАК на распределение частиц по размерам и их ζ -потенциал.

Интерес к этому процессу обусловлен тем, что полимерные микросферы, содержащие на поверхности функциональные группы, способные ковалентно связываться с биолигандами, широко используются в биотехнологии для создания диагностических тест-систем.

Условия проведения сополимеризации стирола с МАК были разными и отличались тем, что МАК в одном опыте растворяли в воде, а в другом – в стироле.

Характер изменения поверхностного натяжения (рис. 10) определяется одновременным протеканием в водной фазе нескольких процессов: массопереноса МАК через границу раздела фаз согласно растворимости, иницированием сополимеризации МАК со стиролом в водной фазе и в микрокаплях мономера, образованных на границе раздела фаз. Наблюдение за формированием ПМЧ в течение сополимеризации стирола и МАК с самых низких конверсий мономеров на границе стирол/водный раствор МАК при 60°C показало, что через 40 минут в водной фазе появляются ПМЧ со средними диаметрами в интервале 75-100 нм.

При сополимеризации в тех же условиях, но на границе стирольный раствор МАК/вода распределение частиц по размерам удалось оценить только через ~ 100 минут выдерживания реакционной системы, их диаметры изменялись в интервале значений 120-146 нм.

Существенные отличия наблюдали и в формировании ζ -потенциала в межфазном слое частиц: если у ПМЧ, полученных при сополимеризации стирола и МАК на границе стирол/водный раствор МАК при 60°C в течение 2.5 часов ζ -потенциал составлял -3.2 мВ, то у ПМЧ, полученных в тех же условиях, но на границе стирольный раствор МАК/воде ζ -потенциал был равен -18.2 мВ.

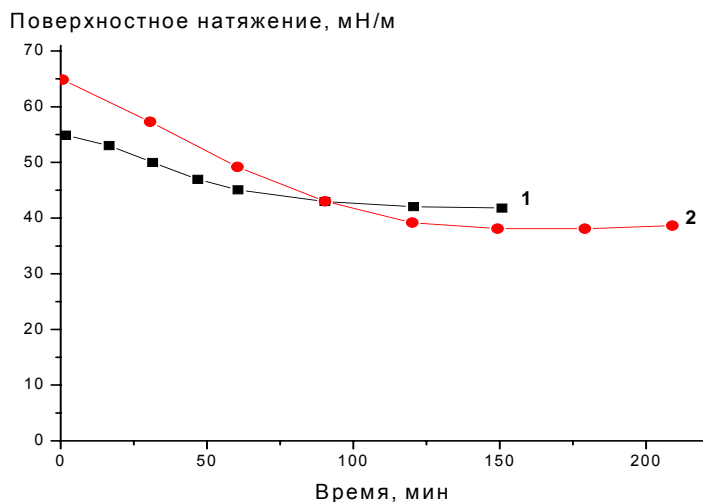


Рис. 10. Поверхностное натяжение водной фазы в процессе сополимеризации стирола с метакриловой кислотой при 60°C. Соотношение фаз мономер/вода равно 1:2, концентрация персульфата калия – 1 % масс:

- 1 - МАК вводится в воду;
- 2 - МАК вводится в стирол.

При повышении температуры сополимеризации до 80°C (при сохранении всех прочих параметров) характер изменения поверхностного натяжения на границе стирол/водный раствор МАК практически не изменился, а на границе стирольный раствор МАК/вода поверхностное натяжение воды сначала резко уменьшается из-за диффузии МАК из стирола в водную фазу до 32 мН/м, затем возрастает и становится равным 40 мН/м вследствие снижения её концентрации в воде из-за сополимеризации со стиролом (рис. 11).

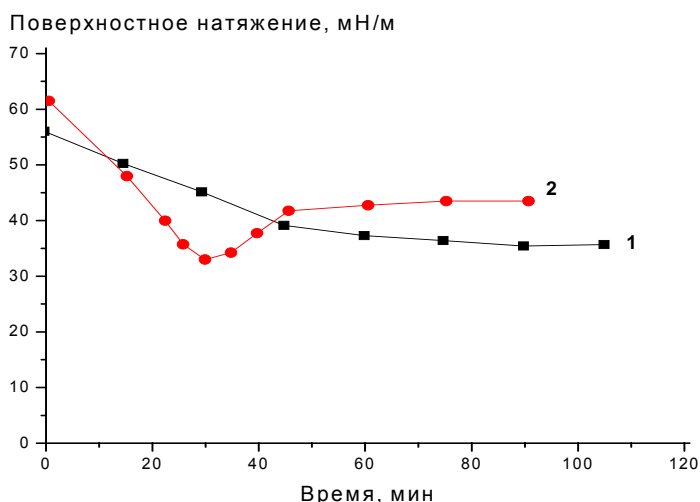


Рис. 11. Изменение поверхностного натяжения водной фазы в процессе сополимеризации стирола с метакриловой кислотой при 80°C. (Соотношение фаз мономер/вода равно 1:7, концентрация персульфата калия – 1 % масс.).

- 1 - МАК вводится в воду;
- 2 - МАК вводится в стирол.

Средние размеры ПМЧ составляют ~100 нм через 60 минут от начала полимеризации и практически не изменяются при выдерживании реакционной смеси в течение 3-х часов. Средние размеры частиц и их

распределение по размерам не зависят от способа проведения сополимеризации (МАК растворен в стироле или воде). Тем не менее ζ -потенциал частиц, полученных при полимеризации на разных границах раздела фаз, отличается заметно: у частиц, синтезированных на границе стирол/водный раствор МАК, ζ -потенциал равен -31 мВ, а у полученных на границе стирольный раствор МАК/вода -46.7 мВ. Следует отметить, что через 20 минут выдерживания реакционной системы у ПМЧ, полученных первым способом, ζ -потенциал равен -4.3 мВ, а вторым составляет -19.2 мВ.

Анализ полученных результатов позволяет предполагать, что механизм формирования ПМЧ и электростатического фактора стабилизации в их межфазных абсорбционных слоях при сополимеризации стирола с МАК аналогичен наблюдаемому при полимеризации стирола в тех же условиях. Данные по изменению диаметров ПМЧ, распределению их по размерам и формированию заряда в их межфазном слое свидетельствуют о том, что устойчивость ПМЧ на ранних конверсиях мономера может быть неодинаковой при разных способах введения МАК.

Высокие значения ζ -потенциала на поверхности ПМЧ были получены при проведении сополимеризации на границе стирольный раствор МАК/вода из-за образования на начальной стадии процесса сополимера, обогащенного звеньями МАК.

Повышение температуры всегда увеличивает скорость полимеризации мономеров из-за увеличения числа ПМЧ и ускоряет формирование в межфазном слое частиц электростатического фактора стабилизации. Значения ζ -потенциала, вследствие ориентации на границе раздела фаз ионогенных концевых групп полимерных цепей и адсорбции олигомерных поверхностно-активных веществ, образованных в водной фазе близки к наблюдаемым при обычном способе синтеза полимерных суспензий.

3.5. Сравнительный анализ литературных и экспериментальных данных.

Рассмотрим имеющиеся литературные данные об образовании частиц при полимеризации стирола в отсутствие эмульгатора.

Во-первых, это теория Хансена-Угельстада о гомогенной нуклеации частиц. Она основана на ряде допущений, справедливость которых до сих пор не доказана. Основной зоной формирования частиц авторы считают насыщенный мономером водный раствор инициатора. Они не учитывают процессы, протекающие на межфазной границе мономер/вода, и допускают, что SO_4^- ион радикал, присоединив определенное число молекул мономера (до 10) выпадает из раствора в качестве зародыша новой фазы.

Во-вторых, это теория Фитча. Описывая механизм образования частиц при полимеризации метилметакрилата (ММА) в отсутствие ПАВ, он полагал, что имеет место интенсивная флокуляция выпавших из воды растущих радикалов. После достижения на поверхности частиц плотности заряда определенной критической величины флокуляция приостанавливается. Дальнейшее увеличение размеров частиц происходит в результате агрегации частиц и захвата еще не выпавших из воды растущих радикалов.

В-третьих, это теория, предлагаемая Оганесяном с сотр. Авторы сравнивали физико-химические процессы, протекающие как на межфазной границе, так и в отдельных объемных фазах в статической системе мономер - водный раствор ПК с процессами кристаллизации. Они объяснили полученные результаты образованием частиц на границе раздела фаз из микрокапель мономера. Эти рассуждения основаны и на работах Жуховицкого и сотр., которые показали, что протекающая химическая реакция может явиться причиной существенного снижения межфазного натяжения и привести к увеличению поверхности раздела фаз.

В последние годы появилось большое количество публикаций, посвященных изучению механизма образования ПМЧ, выполненных Тауером с сотр. Образование микрокапель мономера было подтверждено

методами светорассеяния, световой и электронной спектроскопии. Авторы считают, что образование частиц следует рассматривать как агрегативную нуклеацию в рамках классической теории нуклеации.

Таким образом, до сих пор продолжается дискуссия о формировании ПМЧ и месте протекания элементарных реакций полимеризации, несмотря на то, что работ, посвященных кинетике и топохимии ЭП, опубликовано очень много. Полученные в работе данные свидетельствуют о непосредственном участии микрокапель мономера в формировании ПМЧ, их роль становится определяющей в процессах, приводящих к интенсивному дроблению мономера и его микроэмульгированию.

ВЫВОДЫ

1. Систематические исследования начальной стадии полимеризации стирола в статических условиях показали, что образование ПМЧ может происходить из микрокапель мономера и по механизму гомогенной нуклеации. Вклад каждого механизма в формировании ПМЧ зависит от концентрации мономера в водной фазе, природы инициатора и температуры.
2. Изучена кинетика формирования ζ -потенциала в межфазных слоях ПМЧ и показано влияние природы инициатора и температуры на его значение.
3. Экспериментально показано, что микрокапли мономера являются основным местом формирования ПМЧ при проведении полимеризации стирола в статических условиях с одновременным синтезом эмульгатора на границе раздела фаз и при добавлении ПАВ в мономер.
4. Установлено, что на состав исходной эмульсии можно влиять способом ее получения, тем самым изменяя механизм образования частиц, их средний размер и распределение по размерам.
5. Разработаны рецептуры синтеза полимерных суспензий с заданным комплексом свойств, пригодных для получения тест-систем.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Станишевский, Я.М. Использование конъюгата «полимерная микросфера-Fab-фрагмент антитела» для определения столбнячного анатоксина в реакции латексной агглютинации / Я. М. Станишевский, Э. Г. Кравцов, И. И. Григорьевская, И. А. Грицкова, О. П. Кирютина (Лазарева), Н. И. Прокопов // Журнал «Биомедицинские технологии и радиоэлектроника». – 2006. – № 5-6. - С. 80 - 84.
2. Tauer, K. Towards a consistent mechanism of emulsion polymerization – new experimental details / K. Tauer, H. Hernandez, S. Kozempel, O. Kiryutina (Lazareva), P. Nazaran // Colloid and Polymer Science. - 2008, 286: 499 - 515.

Тезисы докладов и публикации в других изданиях:

3. Кирютина (Лазарева), О. П. Получение полимерных микросфер размером два микрометра в одну стадию / О. П. Кирютина (Лазарева), Н. И. Прокопов, И. А. Грицкова // Тезисы докладов I научно-технической конференции молодых ученых «Научно-технические технологии - 2005», Москва, 2005. - Т. 2. - С. 41 - 42.
4. Кирютина (Лазарева), О. П. Синтез полимерных суспензий с различными функциональными группами на поверхности частиц / О. П. Кирютина (Лазарева), Н. И. Прокопов, И. А. Грицкова // Материалы Международной научно-технической конференции «Наука и образование - 2006», Мурманск, 2006. – С. 441.
5. Кирютина (Лазарева), О. П. Методы очистки полимерных суспензий от остаточного мономера / О. П. Кирютина (Лазарева), Н. И. Прокопов, И. А. Грицкова // Материалы Международной научно-технической конференции «Наука и образование - 2006», Мурманск, 2005. - С. 438.
6. Кирютина (Лазарева), О. П. Создание технологии синтеза полимерных суспензий медико-биологического назначения / О. П. Кирютина (Лазарева), Н. И. Прокопов, И. А. Грицкова // Материалы XI Международной научно-технической конференции «Научно-технические технологии - 2006», Самара, 2006. - Т. 2. - С. 84 - 85.
7. Кирютина (Лазарева), О. П. Трехстадийная технология создания полимерных носителей для постановки тест-систем на различные заболевания / О. П. Кирютина (Лазарева), Н. И. Прокопов, И. А. Грицкова // Материалы II научно-технической конференции молодых ученых «Научно-технические технологии - 2007», Москва, 2007. - С. 103.
8. Tauer, K. Adaption of the Mechanism of Emulsion Polymerization to New Experimental Results / K. Tauer, H. Hernandez, S. Kozempel, O. Kiryutina (Lazareva), P. Nazaran // Macromolecular Symposia, 9-th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, Hamburg, 2007.