

**Повышенная стабильность полимерных дисперсий,
полученных гетерофазной радикальной полимеризацией стирола и ММА
в присутствии водонерастворимых кремнийорганических макромеров**

**Increased stability of polymer dispersions
obtained by heterophase radical polymerization of styrene and MMA
in the presence of water-insoluble organosilicon macromeres**

*В.Б. ГОСТЕНИН¹, И.С. ШИХОВЦЕВА^{1,2}, А.В. АНДРЕЕВА¹, В.П. ЗУБОВ¹, И.А. ГРИЦКОВА¹
V.B. GOSTENIN¹, I.S. SHIKHOVTSEVA^{1,2}, A.V. ANDREEVA¹, V.P. ZUBOV¹, I.A. GRITSKOVA¹*

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Россия, г. Москва

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Россия, г. Москва

¹ MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Russia, Moscow

² N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials of the Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow
flik7@mail.ru

Показано, что при сополимеризации метилметакрилата с поверхностно-активным сомономером α,ω -дипропилметакрилатполидиметилсилоксаном с числом повторяющихся диметилсилоксановых звеньев $n = 20$ (ДПМПДМС) на поверхности образующихся из микрокапель полимерно-мономерных частиц формируются прочные межфазные адсорбционные слои, обеспечивающие устойчивость частиц к различным видам воздействий.

Ключевые слова: поверхностно-активные макромеры, кремнийорганические поверхностно-активные соединения, узкое распределение частиц по размерам, полимерные суспензии, устойчивость полимерных суспензий

It is shown that during the copolymerization of methyl methacrylate with the surfactant comonomer α,ω -dipropylmethacrylatepolydimethylsiloxane with the number of repeating dimethylsiloxane units $n = 20$ (DPMPDMS), strong interfacial adsorption layers are formed on the surface of polymer–monomer particles formed from microdrops, ensuring the stability of particles to various types of influences.

Keywords: surfactants, organosilicon surfactants, narrow particle size distribution, polymer suspensions, stability

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-11-15

Введение

Проблема устойчивости полимерных суспензий, тесно связанная со свойствами поверхности полимерных частиц, модифицированной адсорбционными слоями ПАВ, до сих пор остается актуальной. Это обусловлено, с одной стороны, тем, что эта проблема является одной из центральных во многих технологических процессах в различных отраслях народного хозяйства [1, 2], а с другой – отсутствием необходимых сведений для выбора условий формирования на поверхности полимерных частиц прочных адсорбционных слоев, способных обеспечить устойчивость частиц при синтезе, хранении и применении [3, 4]. Так, в ряде случаев необходима устойчивость полимерных суспензий к действию высоких и низких температур, механическому перемешиванию, электролитам, часто добавляемым к дисперсионной среде, и т.д. Это означает, что межфазные адсорбционные слои должны противостоять процессам, приводящим к изменению размеров частиц дисперсной фазы в результате коалесценции, изотермической перегонки или коагуляции, т.е. в поверхностных слоях частиц должен формироваться прочный структурно-механический барьер. Для этого необходима высокая вязкость и механическая прочность межфазных слоев, а также определенная гидрофиллизация поверхности (для плавного перехода от дисперсной фазы к дисперсионной среде), т.е. создание дополнительной стерической стабилизации частиц [2, 5, 6].

Эти представления были положены в основу обсуждения результатов изучения устойчивости полиметилметакрилатных суспензий к различным видам воздействий.

В [7, 8] на примере стирола и метилметакрилата (ММА) было показано, что использование в качестве стабилизаторов при

проведении гетерофазной радикальной полимеризации нерастворимых в воде кремнийорганических ненасыщенных олигомеров, способных сополимеризоваться с основным мономером (макромеров-ПАМ), позволяет ускорить синтез и в одну стадию получать устойчивые суспензии с размерами частиц до 1,5 мкм и с узким распределением по размерам. Нами было выдвинуто предположение, что механизм этих эффектов обусловлен формированием прочных стабилизирующих межфазных слоев (оболочек) на поверхности полимерно-мономерных частиц, начиная с начальных конверсий мономера, образованных с участием ПАМ, сополимеризующихся с основным мономером.

Следовало ожидать, что наличие таких оболочек на поверхности полученных полимерных частиц может придавать особые свойства дисперсиям, в частности, влиять на их коллоидную устойчивость. Целью данной работы является систематическое исследование влияния различных факторов (долговременного хранения, действия высоких и низких температур, ионной силы) на коллоидную устойчивость таких систем на примере дисперсии ПММА, полученной путем радикальной сополимеризации ММА с α,ω -дипропилметакрилатполидиметилсилоксаном с числом повторяющихся диметилсилоксановых звеньев $n = 20$ (ДПМПДМС).

Исходные вещества

Метилметакрилат – использовали продукт степени чистоты «Ч», предварительно дважды очищали методом перегонки. Характеристики мономера: $T_{\text{кип}} = 33^\circ\text{C}$ (55 мм. рт. ст.), $d_4^{20} = 0,936$ г/см³, $n_d^{20} = 1,4130$, растворимость в воде 1,5 масс. %.

Персульфат калия – имеет формулу $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. В работе применяли продукт фирмы SigmaAldrich степени чистоты «ХЧ»

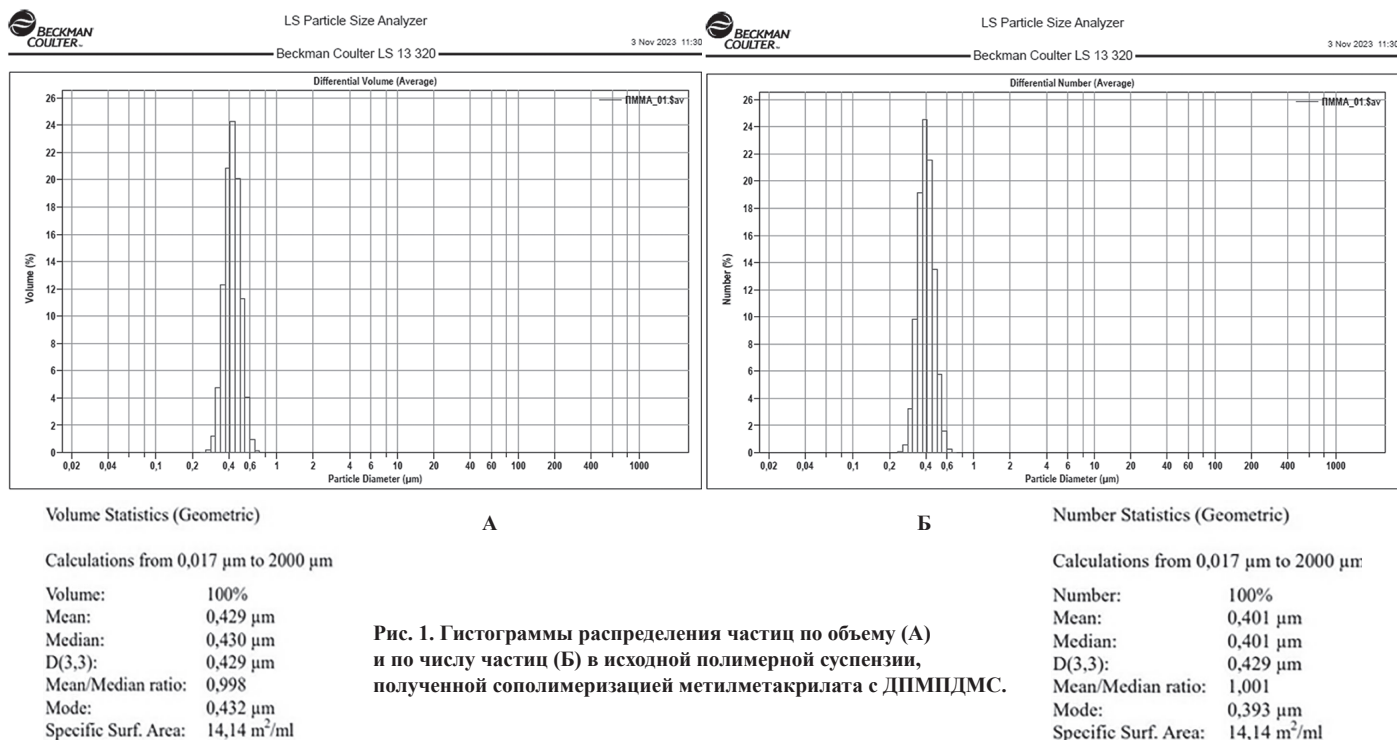
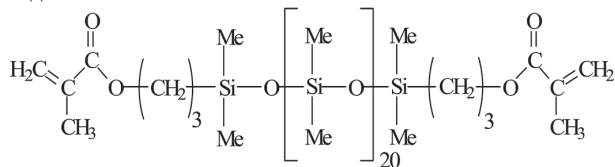


Рис. 1. Гистограммы распределения частиц по объему (А) и по числу частиц (Б) в исходной полимерной суспензии, полученной сополимеризацией метилметакрилата с ДПМПДМС.

без дополнительной очистки. Содержание активного вещества составляет 99,9%.

α,ω-дипропилметакрилатполидиметилсилоксан (ДПМПДМС) с числом повторяющихся диметилсилоксановых звеньев $n = 20$ был синтезирован по методике, описанной в [7], структурная формула приведена ниже:



Вода – бидистиллят.

Жидкий азот – технический продукт, применялся для дегазации.

Натрия хлорид (NaCl) – Sodium Chloride, USP Grade – «Helicon» (Россия).

Методы исследования

Кинетика полимеризации

Кинетические исследования сополимеризации метилметакрилата с поверхностно-активным сомономером проводили методом дилатометрии [7, 8].

Определение размеров частиц

Определение размеров частиц, а также получение гистограмм распределения их по размерам проводили с помощью лазерного анализатора Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern (Великобритания). Диапазон измерений на данном приборе составляет от 0,6 до 6000 нм с диапазоном температур до 120°C. Угол детектирования рассеянного света составляет 173°. Сам метод заключается в регистрации интенсивности рассеивания света дисперсии частиц во времени.

Устойчивость полимерных суспензий

Устойчивость полимерных суспензий к действию повышенных температур определяли посредством нагревания образца суспензии от 40 до 100°C в течение двух–трех часов с последующим определением размеров частиц и их распределений по диаметрам с помощью лазерного анализатора Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern.

Устойчивость полимерных микросфер к охлаждению оценивали по изменению дисперсности полимерной суспензии после помещения ее в ледяную баню на 30 минут, после воздействия на нее жидкого азота в течение двух секунд и при многократном замораживании и оттаивании.

Определение устойчивости полимерных суспензий к действию электролитов проводили путем добавления электролита (NaCl) разной концентрации к суспензии и определяли изменение размеров

частиц с помощью лазерного анализатора Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern.

Результаты и их обсуждение

Устойчивость полимерных суспензий при хранении

Устойчивость полимерных суспензий обычно рассматривают с точки зрения сохранения коллоидной стабильности и агрегативной устойчивости, которые определяют основные технологические свойства полимерных суспензий [4, 10].

На рисунках 1 и 2 приведены гистограммы и микрофотография частиц исходной полимерной суспензии, полученной после проведения сополимеризации MMA с ДПМПДМС.

Как гистограммы, так и микрофотография указывают на узкое распределение частиц исходной дисперсии по размерам и на отсутствие агломератов частиц. При хранении полимерной суспензии может происходить флокуляция частиц – образование микроскопических скоплений частиц, их агрегация и, наконец, коагуляция частиц – образование крупных частиц, комков полимера.

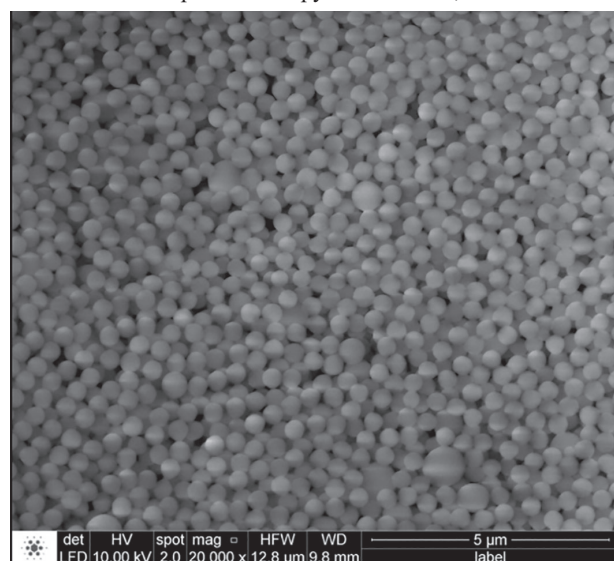


Рис. 2. Микрофотография частиц исходной полимерной суспензии, полученной сополимеризацией метилметакрилата с ДПМПДМС.

Дисперсность исследуемых полимерных суспензий, как видно из данных рисунка 3, при хранении в течение двух месяцев при комнатной температуре практически не изменилась, их размеры составляют 0,400 мкм и, как видно из данных рисунка 3, агрегатов частиц не образуется.

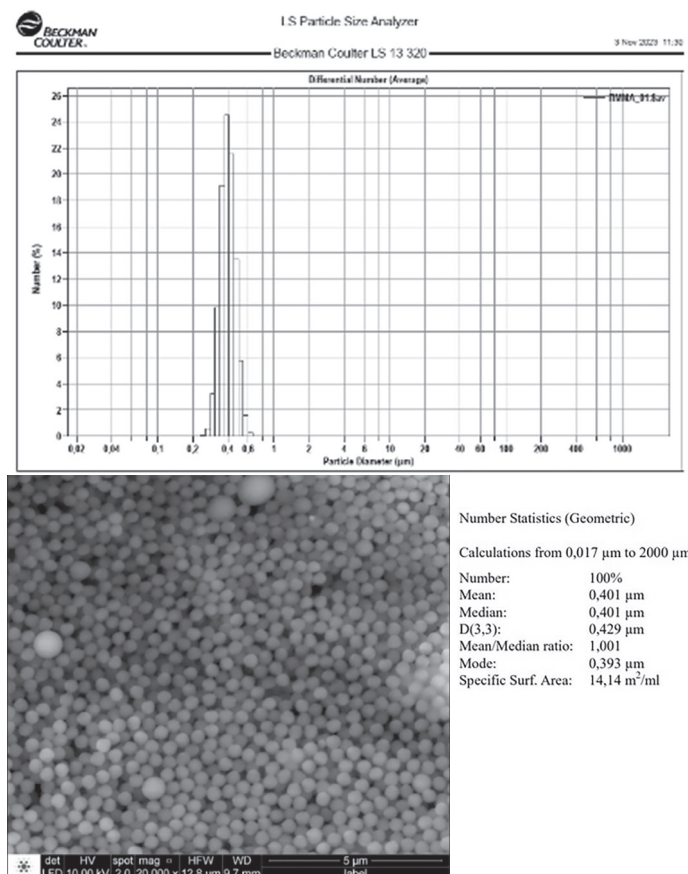


Рис. 3. Микрофотография частиц и гистограмма полимерной суспензии, полученной сополимеризацией метилметакрилата с ДПМДМС, после хранения в течение двух месяцев при комнатной температуре.

Таким образом, полученные в данной работе полимерные суспензии характеризуются стабильностью при хранении, в отличие от большинства латексных суспензий, стабилизированных низкомолекулярными ПАВ, описанных в [1].

Устойчивость полимерной суспензии при высоких и низких температурах

Анализ литературных данных [1, 3] по изучению влияния высоких и низких температур на устойчивость полимерных суспензий, стабилизированных и неионогенными (неионными) ПАВ, растворимыми в воде, привел к следующему заключению.

Существует температура, начиная с которой происходит коагуляция полимера за очень короткий промежуток времени. Эту температуру рассматривают как порог коагуляции. Порог коагуляции отвечает такой степени дегидратации ПАВ в межфазном слое, при которой практически исчезает гидратационный стабилизирующий барьер, и его рассматривают как меру устойчивости полимерной суспензии. Температура, при которой происходит полная коагуляция полимерных суспензий, стабилизированных растворимыми в воде ионогенными и неионогенными ПАВ, в зависимости от природы полимера находится в интервале 70–80°C. Неустойчивость полимерных суспензий при низких температурах и при замораживании-оттаивании тоже объясняют дегидратацией молекул ПАВ. Так, например, полихлоропреновые латексы, стабилизированные неионными ПАВ, коагулируют при температуре 10°C [3].

Полимерные суспензии, стабилизированные неионогенными ПАВ [1], коагулируют при повышении температуры выше 80°C, а стабилизированные анионными ПАВ и сополимеризующимися водорастворимыми ПАВ коагулируют при температуре около 100°C [5].

Результаты действия высоких температур на полимерную суспензию, стабилизированную нерастворимым в воде сополимеризующимся ПАВ при 40°C, 60°C, 80°C, 100°C, приведены в сводной таблице 1.

Проанализируем полученные результаты. Образец полимерной суспензии, прогретой до 40°C, содержит частицы с диаметрами от 326 нм до 420 нм, количество которых составляет 94% от общего количества частиц. Средний диаметр частиц составляет 0,400 мкм

(по числу частиц) и 0,400 мкм (по объему частиц). Из приведенных данных видно, что средний размер частиц практически не изменился по сравнению с размерами в исходной суспензии (рис. 2 и рис. 3).

Образец полимерной суспензии, прогретой до 60°C, содержит частицы с диаметрами от 300 нм до 500 нм, число которых составляет 94% от общего количества частиц. Средний диаметр частиц составляет 0,400 мкм (по числу частиц) и 0,430 мкм (по объему частиц). Из приведенных данных видно, что средние диаметры частиц полимерных суспензий, прогретых до 40°C и до 60°C, также практически одинаковы.

Наконец, дисперсность полимерной суспензии, прогретой до 80°C, а также и до 100°C, практически не изменилась. Средний диаметр частиц составляет 0,400 мкм (по числу частиц) и 0,400 мкм (по объему частиц). Из приведенных данных видно, что средние диаметры частиц полимерных суспензий, прогретых до 80°C и до 100°C, практически одинаковы.

В качестве примера приведены микрофотографии (рис. 4) полимерных суспензий после выдерживания их при температурах 80°C (А) и 100°C (Б), которые подтверждают узкое распределение частиц по размерам.

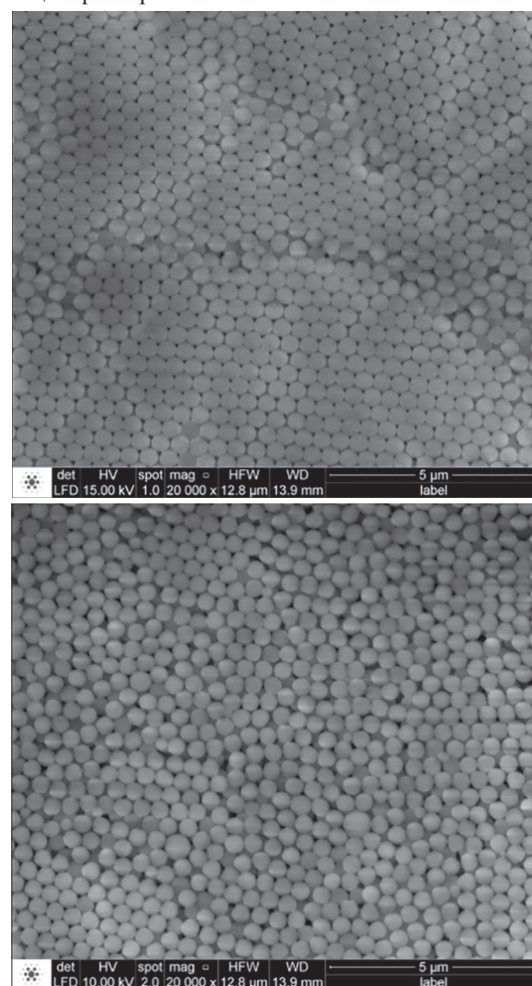


Рис. 4. Микрофотографии частиц полимерной суспензии, полученной сополимеризацией метилметакрилата с ДПМДМС, после нагрева при температуре 80°C (А) и 100°C (Б).

Устойчивость исследованных полимерных суспензий к действию высоких температур отличает их от полимерных суспензий, полученных сополимеризацией ММА в присутствии смеси неионогенных ПАВ, например, сульфированного оксиэтилированного алкилфенола (С10) и оксиэтилированного жирного амина (ОА-30), а также при сополимеризации ММА с поверхностно-активным водорастворимым сомономером (солью алкилового эфира пара-сульфо- α -метилкоричной кислоты), которые сохраняли устойчивость при нагревании только до 80°C [3].

Дисперсность исследованной полимерной суспензии сохранялась и в процессе охлаждения, путем помещения суспензии в лед, с 15 до 0°C. Средний диаметр частиц составлял 0,400 мкм (по числу частиц) и 0,428 мкм (по объему частиц).

Таблица 1. Результаты оценки устойчивости полимерной суспензии, полученной сополимеризацией метилметакрилата с ДПМЦДМС.

Образец	Mean, μm	Median, μm	D(3,3), μm	Mean/Median ratio	Mode, μm	Specific surface area, m^2/ml
Исходный	0,401	0,401	0,429	1,001	0,393	14,14
Замораживание/ оттаивание	0,225	0,226	2,091	0,994	0,247	8,339
40°C	0,398	0,397	0,427	1,002	0,393	14,22
80°C	0,400	0,399	0,430	1,002	0,393	14,14
100°C	0,399	0,398	0,423	1,003	0,393	14,32
Лед	0,399	0,398	0,428	1,003	0,393	14,19
0,1 M NaCl	0,405	0,403	0,471	1,005	0,393	13,35
0,3 M NaCl	0,399	0,394	0,645	1,015	0,393	11,09

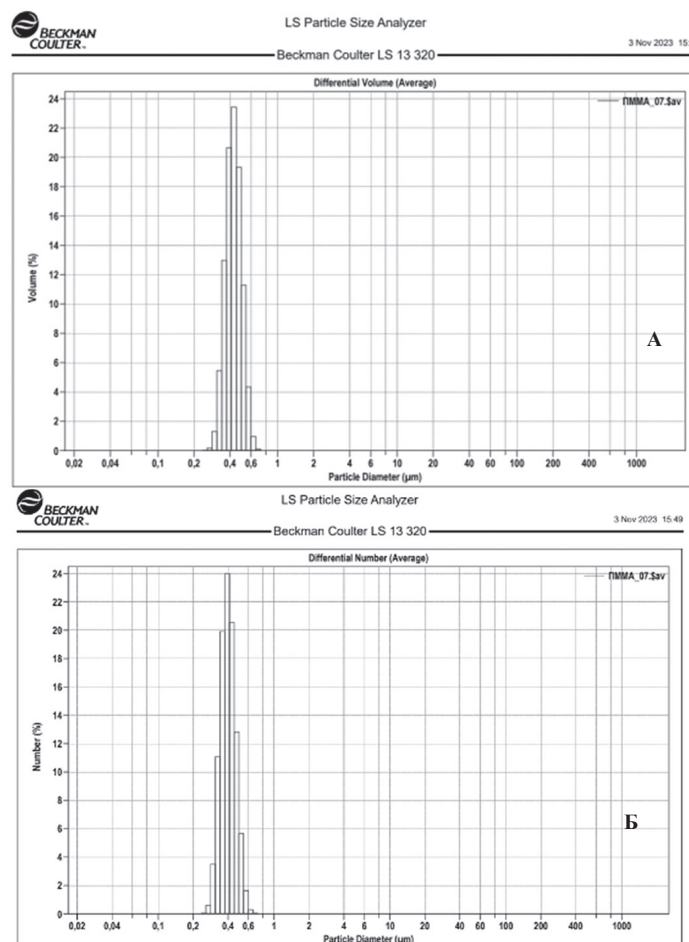


Рис. 5. Гистограммы распределения частиц по объему (А) и по числу (Б) в полимерной суспензии, полученной сополимеризацией метилметакрилата с ДПМЦДМС, после помещения суспензии в лед.

Флокуляция частиц наблюдалась только при многократном замораживании и оттаивании полимерной суспензии. Средний диаметр частиц составлял 0,226 мкм (по числу частиц) и 2,878 мкм (по объему частиц). Однако агрегация и флокуляция полимерных частиц исчезает после кратковременного воздействия ультразвука. Аналогичное поведение наблюдали при замораживании-оттаивании полимерных суспензий, стабилизированных эмульгаторами сульфонатного типа и неионогенными ПАВ. Полимерные суспензии полярных полимеров: хлоропеновых, бутадиен-нитрильных и других карбоксилсодержащих полимеров [9, 10, 11] коагулировали в процессе замораживания.

Таким образом, суспензии сополиметилметакрилат-ДПМЦДМС частиц отличает повышенная устойчивость к воздействию как высоких, так и низких температур по сравнению с латексными суспензиями других видов.

Влияние электролитов на устойчивость полимерной суспензии

Известно, что электролиты, с одной стороны, добавляют в полимерные суспензии для выделения из них полимера при получении различных маканых изделий методом ионного отложения [15], в то же время они являясь средой при проведении реакции латексной агглютинации [14].

Исследования проводили при концентрациях электролита, в качестве которого использовали раствор натрия хлорида (NaCl), равных 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 и 1,0 М.

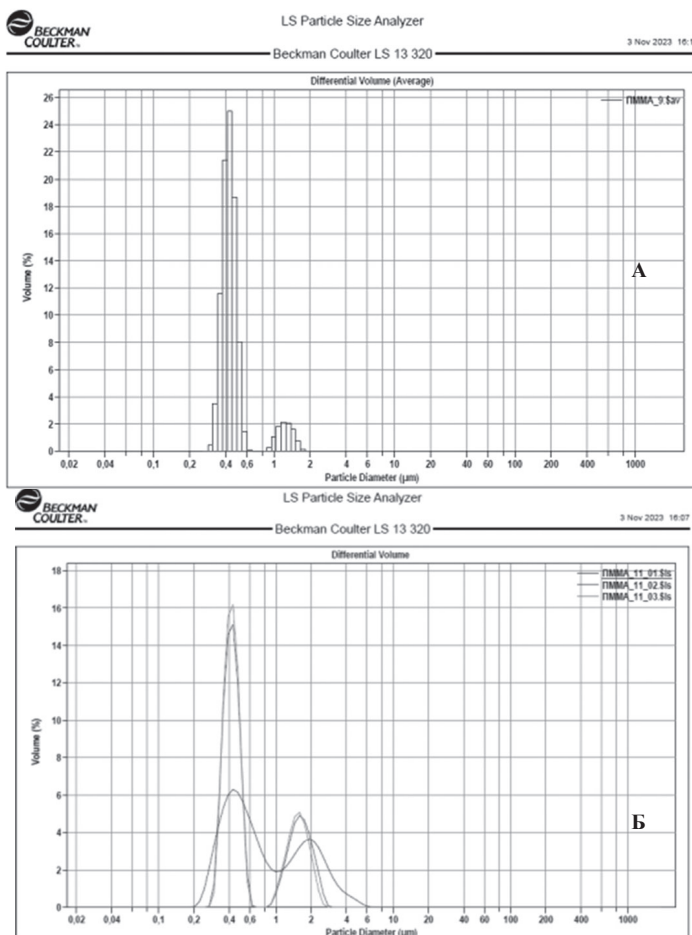


Рис. 6. Гистограммы распределения частиц по объему полимерной суспензии, полученной сополимеризацией метилметакрилата с ДПМЦДМС. (А) – после помещения суспензии в 0,1 М раствор NaCl и (Б) – после помещения суспензии в 0,5 М раствор NaCl.

Как видно из данных, приведенных на рис. 6А, полимерная суспензия сохраняет устойчивость при добавлении невысоких концентраций электролита в течение всего времени наблюдения.

Увеличение концентрации электролита приводит сначала к агрегации полимерных частиц, что характеризуется ростом мутности системы и появлением на гистограммах фракции частиц большого диаметра (рис. 6Б). Увеличение концентрации электролита до 1,0 М приводит к возрастанию степени агрегации частиц и увеличению диаметра агрегатов. Однако коагуляции полимера при этом не происходит, в отличие от полистирольных, полихлоропеновых и диен-стирольных полимерных суспензий, стабилизированных растворимыми в воде неионогенными ПАВ [13].

Считают [13], что коагуляция полимерных суспензий, стабилизированных неионогенными ПАВ, связана с дегидратацией молекул ПАВ в адсорбционных слоях полимерных частиц, уменьшением толщины межфазного слоя и его прочности.

Результаты всех экспериментов обобщены в таблице 1.

Заключение

Совокупность полученных результатов подтверждает основной вывод об образовании прочных межфазных слоев на поверхности полимерных частиц, сделанный при исследовании свойств полимерных суспензий, полученных при сополимеризации MMA с нерастворимыми в воде ПАВ, содержащими реакционноспособные

группы, способные ковалентно связываться с полимером. Эти слои обеспечивают устойчивость полимерной суспензии как в процессе синтеза, так и при различных воздействиях на них.

Литература

1. Чечик О.С., Еркова Л.Н. Латексы. Л.: Химия, 1983. 224 с.
2. Холмберг К., Йенсон Б., Кронберг Б., Линдман Б / пер. с англ. Г.П. Ямпольской. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: Издательство БИНОМ. Лаборатория знаний. Серия «Химия», 2007. 528 с.
3. Лебедев А.В., Минц С.М., Фермер Н.А. Агрегативная устойчивость синтетических латексов к различным воздействиям // Каучук и резина. 1983. №11. С. 14–19.
4. Лебедев А.В. Коллоидная химия синтетических латексов. Л.: Химия, 1976. 100 с.
5. Shinoda K., Nakagawa T., Tamamushi B. Colloidal surfactants: Some physicochemical properties. London: Academic Press, 1963. P. 310.
6. Зимон А.Д. Коллоидная химия. М.: Агар, 2007. 343 с.
7. Gostenin V.B., Shulgin A.M., Shikhovtseva I.S., Kalinina A.A., Gritskova I.A., Zubov V.P. Effect of Molecular Architecture of Surface-Active Organosilicon Macromers on Their Colloidal Properties in Relation to Heterophasic Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate // Physchem. 2024. Т. 4, №1. С. 78 – 90. DOI: 10.3390/physchem4010006.
8. Gostenin V.B., Zubov V.P., Gritskova I.A., Shikhovtseva I.S. One-step synthesis of polymer dispersions with large narrow-size-distribution particles via heterophase polymerization in the presence of surface-active water-insoluble organosilicon macromers // Polymer International. 2022. 71(6). P. 656–661. DOI: 10.1002/pi.6299.
9. Лебедев А.В., Минц С.М., Рахлин П.И., Зиновьева М.Н. Влияние различных факторов на устойчивость синтетических латексов к действию низких температур // Коллоидн. Ж. 1962. Т. 24, №5. С. 565–371.
10. Antonietti M., Tauer K. 90 Years of Polymer Latexes and Heterophase Polymerization: More vital than ever // Macromolecular Chemistry and Physics. 2003. 204(2). DOI: 10.1002/macp.200290083.
11. Дворжак Э. Агломерация бутадиен-стирольных латексов замораживанием // Коллоидн.Ж. 1985. Т.27, №6. С. 520–568.
12. Малюкова Е.Б. Эмульсионная сополимеризация акриловых мономеров в микрокаплях: дисс. докт. хим. наук: 02.00.06. Моск. гос. акад. тонкой хим. технологии им. М.В. Ломоносова, Москва, 2002. 204 с.
13. Верховланцев В.В. Физико-химия пленкообразующих систем. Л.: Наука, 1973. 127 с.
14. Грицкова И.А., Шуманский С.М., Телешов Э.Н., Гусев С.А., Гжива Э. Синтез и характеристика микросфер с альдегидными группами на поверхности // Polymery. 1991. Т. 35, №5. С. 156–159.
15. Люицкая Г.А., Кузнецов В.Л., Федюкин Л.Л., Черная В.В. Модификация дисперсии СКИ-3 различными методами для получения маканых изделий. Ярославль: Изд. ЯПИ, 1979. С. 164–166.