

**Формирование полимерно-мономерных частиц и их распределение по размерам в процессе гетерофазной полимеризации в присутствии кремнийорганического ПАВ, нерастворимого в воде**  
**Polymer-monomer particles formation and particle size distribution during heterophase polymerization in the presence of water-insoluble organosilicon surfactant**

*И.А. ГРИЦКОВА<sup>1</sup>, Е.В. АНОХИН<sup>1</sup>, А.А. ЕЖОВА<sup>1</sup>, Н.Е. АРТАМОНОВА<sup>1</sup>,  
С.Н. ЧВАЛУН<sup>1</sup>, М.М. ИЛЬИН<sup>2</sup>, В.Г. ЛАХТИН<sup>3</sup>, А.И. ЛЬВОВСКИЙ<sup>1</sup>,  
И.И. КРАЙНИК<sup>1</sup>, Г.А. РОМАНЕНКО<sup>1</sup>, С.А. ГУСЕВ<sup>4</sup>*

*I.A. GRITSKOVA<sup>1</sup>, E.V. ANOHIN<sup>1</sup>, A.A. EZHOVA<sup>1</sup>, N.E. ARTAMONOVA<sup>1</sup>, S.N. CHVALUN<sup>1</sup>,  
M.M. ILYIN<sup>2</sup>, V.G. LAHTIN<sup>3</sup>, A.I. LVOVSKY<sup>1</sup>, I.I. KRAYNIK<sup>1</sup>, G.A. ROMANENKO<sup>1</sup>, S.A. GUSEV<sup>4</sup>*

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова» РАН, г. Москва, Россия

<sup>3</sup> ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», г. Москва, Россия

<sup>4</sup> ФГБУ «Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины Федерального Медико-биологического Агентства», г. Москва, Россия

<sup>1</sup> MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

<sup>2</sup> A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>3</sup> Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, Russia

<sup>4</sup> Federal Research and Clinical Center of Physical-Chemical Medicine of Federal Medical Biological Agency, Moscow, Russia

anohin2955@mail.ru

В работе приведены данные по изучению формирования полимерных частиц при гетерофазной полимеризации стирола в присутствии нерастворимого в воде кремнийорганического ПАВ путем анализа кинетики изменения диаметров частиц, распределения частиц по размерам, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимера, начиная с низких конверсий мономера. Оценено влияние Оствальдова созревания и гель-эффекта на размер частиц полимерной суспензии и молекулярную массу полимера.

*Ключевые слова:* гетерофазная полимеризация, кремнийорганические поверхностно-активные соединения, молекулярная масса, конверсия мономера, кинетика полимеризации, формирование частиц, стирол

In this work mechanism of polymer particles formation during styrene heterophase polymerization in the presence of water-insoluble organosilicon surfactant was investigated. Dependency between monomer conversion rate from early stages of polymerization and particle diameters change, molecular weight, particle size and molecular weight distribution was analyzed. The effect of the gel effect and Ostwald maturation on particle diameter and polymer molecular weight was evaluated.

*Keywords:* heterophase polymerization, organosilicon surfactant, molecular weight, monomer conversion rate, polymerization kinetics, particle formation, styrene

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-16-20

### *Введение*

Способ синтеза полимерных суспензий методом гетерофазной полимеризации известен давно, однако до сих пор остается невыясненным и широко дискутируемым в литературе вопрос о механизме образования полимерно-мономерных частиц и регулировании их распределения по размерам [1–5].

Отсутствие однозначных данных о механизмах образования частиц объясняется сложностью изучения начальной стадии гетерофазной полимеризации, поскольку при иницировании полимеризации одновременно протекает несколько процессов. Это эмульгирование мономера, иницирование полимеризации, образование полимерно-мономерных частиц и межфазных адсорбционных слоев на их поверхности, Оствальдово созревание. Разделить эти стадии гетерофазной полимеризации нецелесообразно, так как они взаимосвязаны.

Поэтому для изучения начальной стадии полимеризации создают модельные системы, близкие к изучаемым процессам, позволяющие подробно изучить изменения, происходящие с диаметром

частиц и их распределением по размерам, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением полимера, одновременно с кинетикой изменения конверсии мономера во времени. Все полученные данные сопоставляли, что позволяло сделать определенные выводы об изменениях, происходящих на различных стадиях полимеризации.

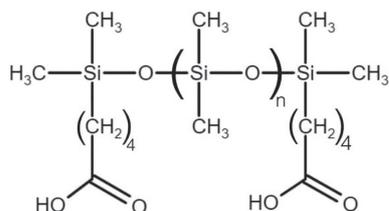
Цель работы состояла в изучении механизма образования полимерных частиц путем анализа кинетики изменения диаметров частиц, распределения частиц по размерам, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимера, начиная с низких конверсий мономера.

Из литературы известно, что первая стадия иницирования полимеризации стирола в присутствии нерастворимого в воде кремнийорганического ПАВ – распад персульфата калия на радикалы – протекает в водной фазе с образованием поверхностно-активных олигомеров, которые адсорбируются на поверхности капель мономера, иницируя в них полимеризацию. Существенное понижение межфазного натяжения на границе стирол/водный раствор иници-

атора происходит от 41 до 20 мН/м<sup>2</sup>. Можно предположить, что такое снижение  $\sigma_{1,2}$  должно привести к диспергированию мономера с образованием высокодисперсной фракции частиц. Исследования проводили путём анализа свойств полимерной суспензии, полученной при конверсиях 5, 10, 20, 40, 60, 80%. Все исследования проводили при объемном соотношении мономер/водная фаза, равном 1:6 соответственно.

#### Экспериментальная часть

Стирол (технический продукт) очищали от стабилизатора 5% масс. водным раствором едкого натра, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме;  $d_4^{20} = 0,906$  г/см<sup>3</sup>,  $n_d^{20} = 1,5450$ . В качестве стабилизатора использовали нерастворимый в воде кремнийорганический ПАВ:  $\alpha, \omega$  бис(5-карбокспентил)-олиго(диметил)силоксан;  $n = 100$ , в качестве инициатора – персульфат калия.



Хроматограммы получали на приборе Knauer Smartline RI Detector 2300 с колонкой Waters Styragel HT4 7,8 мм × 300 мм (элюент: хлороформ), давление 2 МПа, температура 40°C, УФ-детектор, длина волны 258 нм, скорость потока 1,0 мл/мин [6]. Кинетическую закономерность гетерофазной полимеризации изучали методом дилатометрии [7].

Полимеризацию стирола проводили до конверсии мономера  $k = 5\%$ , 10%, 20%, 40%, 60%, 80% (измерения конверсии проводили методом дилатометрии и гравиметрически), образцы сушили до порошкообразного состояния, а затем растворяли в небольшом количестве хлороформа (2–3 мл) в течение суток. Убедившись, что полимер полностью растворился (раствор полимера прозрачный и в объеме не наблюдается хлопьев), проводили хроматографический анализ.

Для оценки молекулярной массы строили калибровочные кривые в координатах  $\lg M - V_e$ , используя известные наборы полимеров стирола с известными молекулярными массами и с узким распределением молекулярной массы. На хроматограммах таких стандартных образцов отмечены объемы элюата, соответствующие пику, полученному для каждого стандартного образца. Зная молекулярный вес стандартов и соответствующие им объемы элюата, строится калибровочная кривая. Молекулярные массы ( $M_w$ ) рассчитываются на основе логарифмической калибровки молекулярной массы в зависимости от времени удерживания. Среднее время удерживания образцов составляло 40 минут. На рис. 2 приведены примеры хроматограмм полистирола и соответствующего ПАВ.

Размеры частиц полимерных суспензий определяли методом световой микроскопии. Измерения проводили на световом микроскопе XSZ-G фирмы COIC (Китай), который оснащен системой фото- и видеорегистрации. Образец суспензии, 0,1% водную суспензию полимерных частиц, наносили на предметное стекло и фотографировали световым микроскопом. Диаметр частиц определяли по полученным микрофотографиям в программе ImagePro Plus 6.0 (Media Cybernetics Inc.). Распределение частиц по размерам оценивали методом фотонной корреляционной спектроскопии на лазерном анализаторе частиц Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern (Великобритания). Метод заключается в регистрации интенсивности рассеивания света дисперсии частиц во времени. При проведении исследований может возникнуть флокуляция частиц, которая повлияет на точность измерений, поэтому необходимо подобрать минимально возможную концентрацию частиц в водном растворе полимера. Подбор концентрации осуществляли до тех пор, пока не наблюдалась воспроизводимость измерений. Фотонный анализатор частиц Zetasizer Nano ZS имеет диапазон измерений частиц от 0,6 до 6000 нм. Рабочий интервал температур составляет от 2°C до 120°C, угол детектирования рассеянного света 173°, в качестве источника света и использовали гелий-неоновый лазер с длиной волны 633 нм, мощность источника света – 5 мВт. Прибор определя-

ет размеры частиц при помощи измерения скорости флуктуации рассеянного света частицами. Измерение проводили в автоматическом режиме по стандартной методике [8–9].

#### Обсуждение результатов

На рис. 1 приведена кинетическая кривая конверсия–время для полимеризации стирола в присутствии кремнийорганического ПАВ,  $\alpha, \omega$  бис(5-карбокспентил)-олиго(диметил)силоксана;  $n = 100$ .

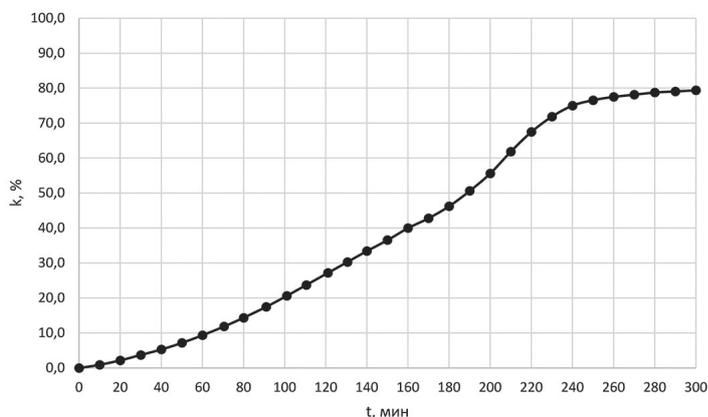


Рис. 1. Кривая конверсия–время получена при полимеризации стирола в присутствии кремнийорганического ПАВ при объемном соотношении мономер: вода 1:6, концентрации ПСК и ПАВ, равной 1 масс.% в расчете на мономер, температуре полимеризации 80°C, где в качестве ПАВ использовали  $\alpha, \omega$  бис(5-карбокспентил)-олиго(диметил)силоксан;  $n = 100$ .

Видно, что кинетическая кривая имеет форму, обычно наблюдаемую при гетерофазной полимеризации стирола в присутствии кремнийорганических ПАВ. На кривой можно выделить нестационарный период, характеризующий время формирования ПМЧ, период постоянной скорости полимеризации до 60% конверсии и период ее повышения из-за появления гель-эффекта.

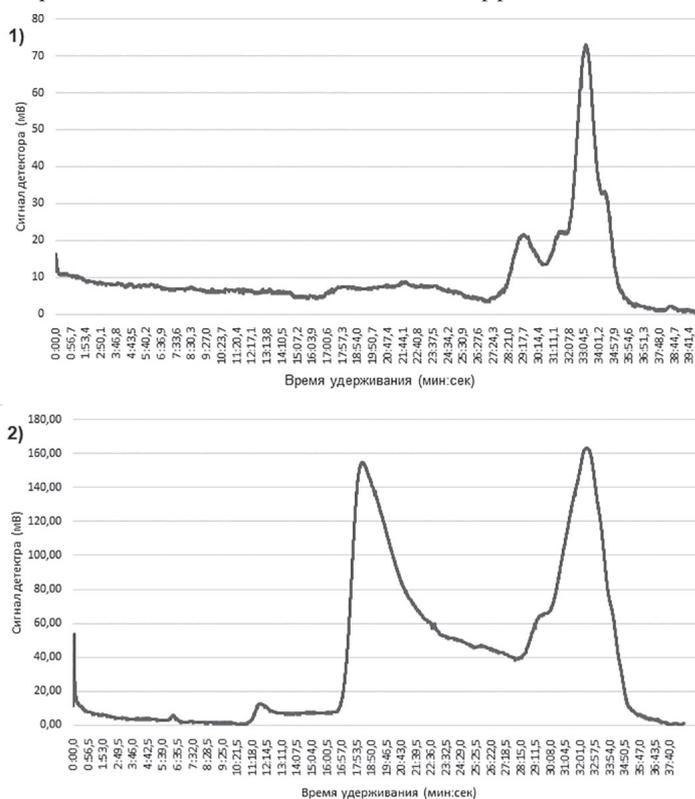
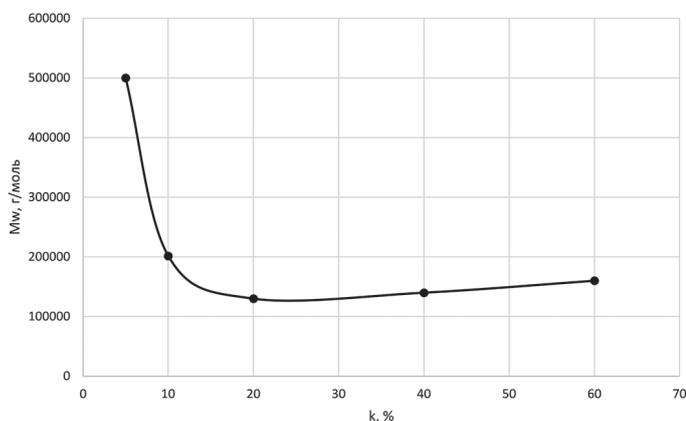


Рис. 2. Пример хроматограмм: 1) – ПАВ  $\alpha, \omega$  бис(5-карбокспентил)-олиго(диметил)силоксан, 2) – конверсия мономера 5%.

Наличие нестационарного участка на кривой конверсия–время обычно объясняют формированием полимерно-мономерных частиц. На этой стадии одновременно протекают процессы диспергирования мономера, Оствальдова созревания и иницирования полимеризации. Для того, чтобы оценить изменение диаметров частиц, молекулярной массы и ММР полимеров на этой стадии процесса, изучали кинетику изменения диаметров частиц методом

динамического рассеивания света, молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение – методом гель-проникающей хроматографии.

На всех хроматограммах наблюдалось наличие двух выраженных пиков (рис. 2). Первый пик соответствует молекулярной массе полистирола, а второй указывает на наличие в исследуемом образце ПАВ, а именно  $\alpha, \omega$  бис(5-карбокспентил)-олиго(диметил)силоксана;  $n = 100$ . Кроме того, показано, что чем выше молекулярная масса полимера, тем меньше время, которое требуется макромолекулам полистирола, чтобы пройти через хроматографическую колонку. Поэтому на хроматограммах образцов молекулярная масса уменьшается слева направо.



**Рис. 3.** Кривая конверсия–молекулярная масса, полученная при полимеризации стирола в присутствии  $\alpha, \omega$  бис(5-карбокспентил)-олиго(диметил)силоксана;  $n = 100$ , на разных стадиях конверсии мономера.

Зависимость молекулярной массы полимера от конверсии мономера имеет следующий вид (рис. 3). Эту зависимость можно разделить на три участка: первый участок – конверсия от 5 до 20%, участок резкого падения молекулярной массы, второй участок – конверсия от 20 до 60% – участок незначительного изменения значений молекулярной массы полимера, третий участок – конверсия от 60 до 80%, участок постепенного увеличения молекулярной массы полимера из-за гелевого эффекта. Наблюдается корреляция этих участков изменения молекулярной массы полимеров с участками нестационарной и постоянной скорости на кривой конверсия–время.

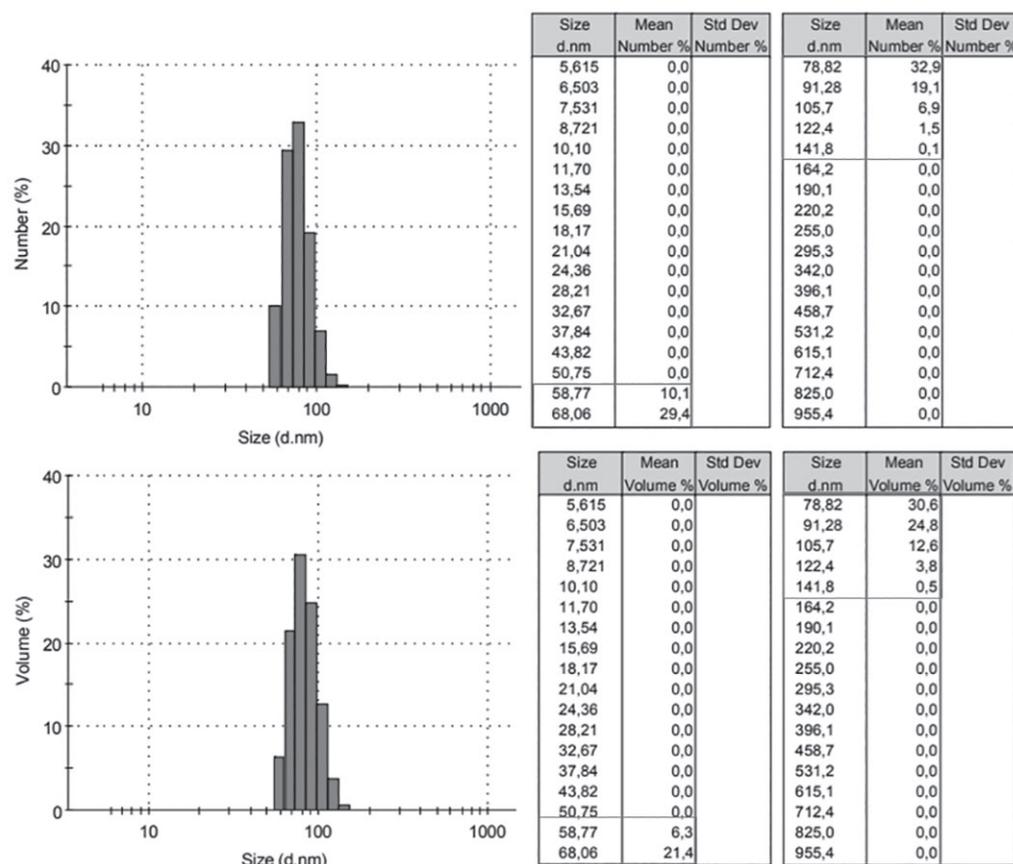
На рис. 4 приведены гистограммы распределения частиц по числу и объему, полученные при конверсии мономера 5%. Видно, что 90% частиц имеют размеры в интервале от 60 до 142 нм. В частицах с таким размером присутствует один радикал и протекает эмульсионная полимеризация с образованием полимера высокой молекулярной массы. Молекулярная масса полимера в этом случае составляет  $\sim 5 \cdot 10^5$  г/моль. Наличие одного радикала в объеме частиц такого размера известно из литературных данных, полученных простым расчетом, исходя из того, что полимеризация в каплях мономера протекает аналогично полимеризации в массе. В этом случае концентрация свободных радикалов обычно составляет от  $10^{-7}$  до  $10^{-8}$  моль/л или от  $10^{12}$  до  $10^{13}$  радикалов/мл, то есть на один радикал приходится объем от  $5 \cdot 10^{-1}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  мкм<sup>3</sup>. Объем каплей мономера с диаметром 200 нм составляет близкую величину, поэтому число радикалов не должно быть более одного.

Время жизни одного радикала от 10 до 100 секунд, тогда молекулярная масса образующегося полимера должна быть  $\sim 10^6$ , если число каплей составляет величину от  $10^{13}$  до  $10^{14}$ , скорость иницирования – от  $10^{-7}$  до  $10^{-8}$  моль/л, а эффективность иницирования равна 1. Эти расчеты соответствуют полученным данным.

В процессе дальнейшего протекания полимеризации и продолжающегося диспергирования мономера и Оствальдова созревания дисперсионный состав частиц изменяется. Так, при конверсии мономера 10% полимерная суспензия содержит частицы с диаметрами до 100 нм – 10%, 80% частиц с диаметрами от 120 до 220 нм и 10% частиц с диаметрами до 450 нм. Частиц с диаметрами менее 100 нм в составе полимерной суспензии практически нет, менее 1% (рис. 5), что, по-видимому, связано с протеканием Оствальдова созревания и набуханием полимерных частиц, образованных при 5% конверсии мономера. Наличие в полимерной суспензии частиц с такими размерами отражается на значении молекулярной массы, она в 2,5 раза меньше, чем при 5% конверсии. Молекулярная масса полимера составила  $\sim 2 \cdot 10^5$  г/моль.

Уменьшение молекулярной массы полимера связано с увеличением количества радикалов в частицах с диаметрами более 100 нм (количество радикалов составляет от 5 до 10).

Таким образом, уменьшение молекулярной массы с увеличением конверсии в пределах от 5 до 10% можно объяснить протеканием полимеризации в частицах большего размера, содержащих более одного радикала.



**Рис. 4.** Гистограммы и таблицы распределения частиц по числу и объему, полученные на стадии конверсии 5%.

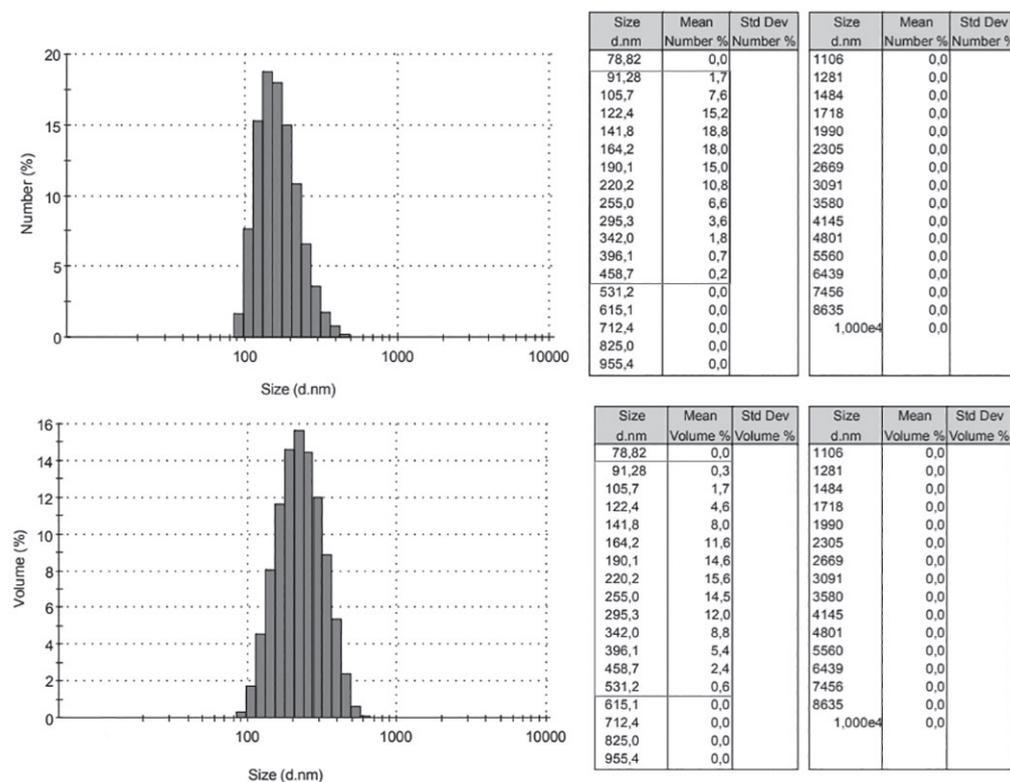


Рис. 5. Гистограммы и таблицы распределения частиц по числу и объему, полученные на стадии конверсии 10%.

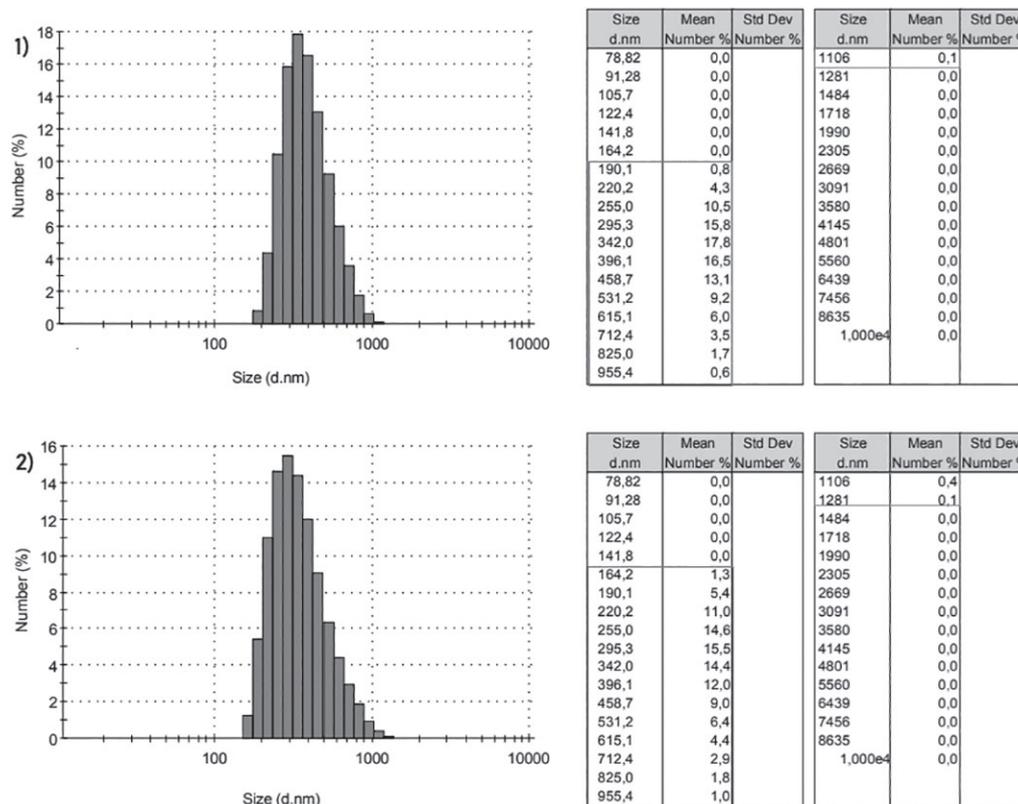


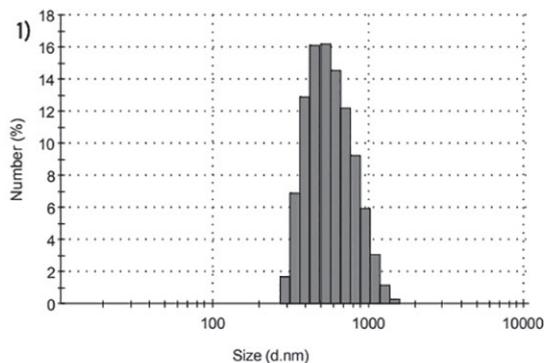
Рис. 6. Гистограммы и таблицы распределения частиц по размерам, полученные для участка с конверсиями: 1 – 20%; 2 – 40%.

При дальнейшем увеличении конверсии мономера дисперсный состав частиц вновь изменяется: количество частиц с диаметрами в интервале до 400 нм при 20 и 40% конверсии значительно меньше (рис. 6). При этом количество частиц с диаметром до 600 нм составляет ~70% в обоих случаях. Данный участок изменения молекулярной массы в зависимости от конверсии характеризуется незначительным изменением молекулярной массы полимеров:  $\sim 1,3 \cdot 10^5$  г/моль (20%) и  $\sim 1,4 \cdot 10^5$  г/моль (40%). Эти результаты соответствуют данным изменения размеров частиц в этом интервале значений конверсий и согласуются с постоянной скоростью полимеризации на кривой конверсия–время. Это означает, что число частиц, в которых протекает полимеризация, постоянно и Оствальдово созревание уже не происходит.

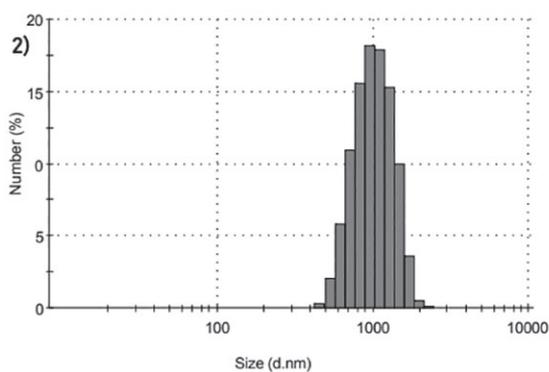
На третьем участке, при 60% конверсии мономера, наблюдается постепенное увеличение молекулярной массы за счет появления гель-эффекта (рис. 7). При конверсии мономера 60% количество

частиц с диаметром от 300 до 800 составляет 85%, а при конверсии мономера 80% размеры частиц практически не изменяются, что подтверждается данными электронно-микроскопического исследования (рис. 8) [11–15].

Таким образом, гетерофазная полимеризация стирола в присутствии  $\alpha$ ,  $\omega$  бис(5-карбокситентил)-олиго(диметил)силоксана;  $n = 100$ , нерастворимого в воде кремнийорганического ПАВ, начинается в высокодисперсной эмульсии мономера, с образованием  $10^{13}$  частиц с диаметром 100–300 нм. Одновременно с процессом формирования ПМЧ протекает Оствальдово созревание до 20% конверсии, и диаметр частиц изменяется в интервале 250–500 нм. Далее полимеризация протекает в частицах близкого размера до высокой конверсии мономера. Диаметр полимерных частиц сохраняется практически постоянным, что подтверждается данными электронно-микроскопических исследований, приведенных на рис. 8.



Size d.nm	Mean Number %	Std Dev Number %	Size d.nm	Mean Number %	Std Dev Number %
78,82	0,0		1106	3,1	
91,28	0,0		1281	1,2	
105,7	0,0		1484	0,3	
122,4	0,0		1718	0,0	
141,8	0,0		1990	0,0	
164,2	0,0		2305	0,0	
190,1	0,0		2669	0,0	
220,2	0,0		3091	0,0	
255,0	0,0		3580	0,0	
295,3	1,7		4145	0,0	
342,0	6,8		4801	0,0	
396,1	12,8		5560	0,0	
458,7	16,1		6439	0,0	
531,2	16,1		7456	0,0	
615,1	14,6		8635	0,0	
712,4	12,2		1,000e4	0,0	
825,0	9,2				
955,4	6,0				



Size d.nm	Mean Number %	Std Dev Number %	Size d.nm	Mean Number %	Std Dev Number %
78,82	0,0		1106	17,8	
91,28	0,0		1281	15,3	
105,7	0,0		1484	10,0	
122,4	0,0		1718	3,6	
141,8	0,0		1990	0,5	
164,2	0,0		2305	0,1	
190,1	0,0		2669	0,0	
220,2	0,0		3091	0,0	
255,0	0,0		3580	0,0	
295,3	0,0		4145	0,0	
342,0	0,0		4801	0,0	
396,1	0,0		5560	0,0	
458,7	0,3		6439	0,0	
531,2	2,0		7456	0,0	
615,1	5,8		8635	0,0	
712,4	10,9		1,000e4	0,0	
825,0	15,6				
955,4	18,1				

Рис. 7. Гистограммы и таблицы распределения частиц по размерам, полученные для участка с конверсиями: 1 – 60%; 2 – 80%.

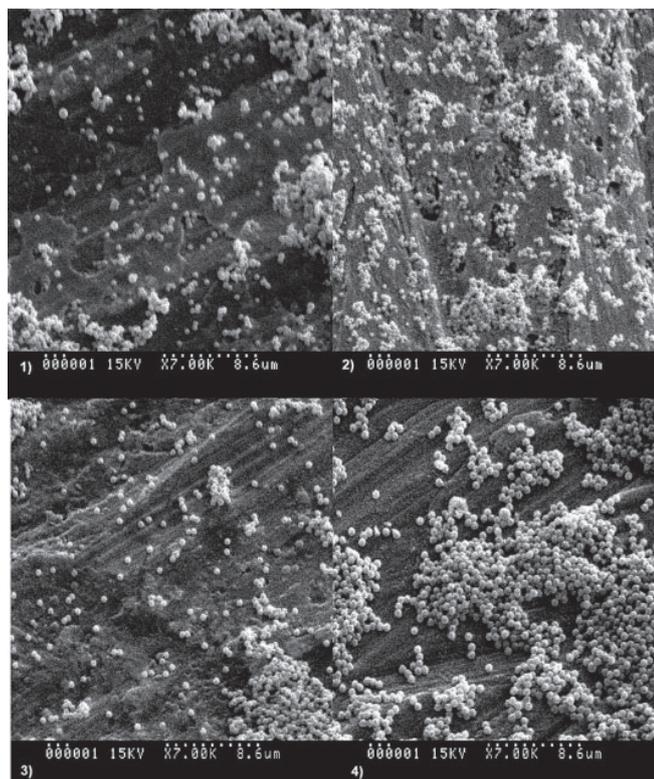


Рис. 8. Электронные микрофотографии полистирольных частиц с разной степенью конверсии мономера: 1) 10%, 2) 20%, 3) 60%, 4) 80%.

Работа выполнена при использовании оборудования Центра коллективного пользования РГУ МИРЭА (соглашение № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 (уникальный идентификационный номер 2296.61321X0010)). Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794).

### Литература

- I.A. Gritskova, G.B. Adebayo, Y.G. Krashenninnikova, V.A. Kamin-sky // *Colloid & Polymer Sci* // 1998 - V. 276. Iss. 12. P. 1068–1077.
- Yu.B Yanul' // *Synthesis of functional polymeric suspensions in the presence of oligomeric peroxyesters: PhD Thesis. Moscow, 1992.*
- I.A. Gritskova, A.A. Zhdanov, O.V. Chirikova, O.I. Schegolikhina // *Dokl. Akad. Nauk (Russ. Ed.)* // 1994. – V. 334. P. 57–59.

- I.A. Gritskova, V.M. Kopylov, G.A. Simakova, S.A. Gusev, I.Yu. Markuze, E.N. Levshenko // *Polym. Sci. B* // 2010 – V. 52. №9–10. P. 542–548.
- D.I. Shragin, I.A. Gritskova, V.V. Kopylov, E.V. Milushkova, L.A. Zlydneva, S.M. Levachev // *Silicon*, 7:2, SI (2015), 217–227.
- Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В. // *Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография* – М., 1986 – 284 С.
- Зубов В.П., Прокопов Н.И., Черкасов В.Р., Бакеева И.В., Тимофеева Г.В. // *Лабораторный практикум по курсу «Основы физики и химии полимеров»*. М.: МИТХТ, 2001. – 51 С.
- Хебцов Б.Н., Ханадеев В.А., Пылаев Т.Е., Хлебцов Н.Г. // *Метод динамического рассеяния света в исследованиях силикатных и золотых наночастиц* – Издательство Саратовского университета, 2017;17(2):71–84 С.
- J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise et al. // *Nature methods* // 2012 – V. 9. №7. P. 676.
- Холмберг К. // *Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. 2-е издание* / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013 – 538 С.
- Злыднева Л.А. // *Гетерофазная полимеризация виниловых мономеров в присутствии кремнийорганических ПАВ различной природы эмульгаторов: дис. канд. хим. наук: 02.00.06, 02.00.08 / Злыднева Любовь Андреевна* – М.: 2013 – 170 С.
- Музафаров А.М., Кузнецов А.А., Заремский М.Ю., Зеленецкий А.Н. // *Введение в химию высокомолекулярных соединений. Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы»* – М.: МГУ, 2010 – 47 С.
- Kraynik I.I. The influence of leucanol on the aggregative stability of synthetic latexes // Beresnev V.N., Kraynik I.I., Baranets I.V., Agibalova L.V. / *Russian Journal of applied chemistry*. – 2018. – №7. – P. 64–72.
- Kraynik I.I. Stability of polymer-monomer particles of synthetic latexes // Beresnev V.N., Kraynik I.I., Kurova A.V., Agibalova L.V. / *Russian Journal of applied chemistry*. – 2018. – №10. – P. 1449–1461.
- Kraynik I.I. Free macroradicals in synthesis, storage and processing of synthetic latexes and polymers // Beresnev V.N., Kraynik I.I., Mishunin S.V., Agibalova L.V. / *Russian Journal of applied chemistry*. – 2020. – №3. – P. 105–118.