

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ
ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ
В ПРИСУТСТВИИ α,ω -БИС[3-ГЛИЦИДОКСИПРОПИЛ]-ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА**

И.А. Грицкова, А.А. Ежова, С.А. Гусев, Н.А. Лобанова, С.Н. Чвалун

Июсса Александровна Грицкова (ORCID 0000-0002-4358-1998), Анна Алексеевна Ежова (ORCID 0000-0003-2816-179X)*, Надежда Александровна Лобанова, Сергей Николаевич Чвалун (ORCID 0000-0001-9405-4509)

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА - Российский технологический университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, Российская Федерация, 119571

E-mail: inessagritskova@gmail.com, ezhova.anna.a@yandex.ru *, lavanda20002000@yandex.ru, s-chvalun@yandex.ru

Сергей Андреевич Гусев (ORCID 0000-0003-0383-2649)

Лаборатория морфологии, Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины Федерального Медико-биологического Агентства, Малая Пироговская, 1а, Москва, Российская Федерация, 119435

E-mail: ser_gus@mail.ru

Полимерные микросферы с глицидокси-группами на поверхности могут быть использованы в качестве носителей биополимеров в диагностических тест-системах. Однако возможность синтеза агрегативно устойчивых функциональных полимерных микросфер в широком диапазоне диаметров является актуальной проблемой современной полимерной химии. Данная статья посвящена систематическим исследованиям кинетических закономерностей полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии кремнийорганического ПАВ с концевыми глицидокси-группами – α,ω бис[3 глицидоксипропил]-полидиметилсилоксана, ПДМС(СНОСН₂). В статье показано влияние объемного соотношения фаз, концентрации инициатора, ПАВ, температуры синтеза и pH исходной среды на свойства полимерных суспензий (их агрегативную устойчивость, монодисперсность, диаметр частиц). Исследовано формирование полимерно-мономерных частиц в процессе полимеризации и показано, что полимерные суспензии сохраняют высокую агрегативную устойчивость с ранних конверсий мономера, а диаметр частиц изменяется до 30% конверсии мономера. Благодаря высокой поверхностной активности используемого кремнийорганического ПАВ и его несовместимости с образующимся полимером, одностадийным синтезом были получены агрегативно устойчивые функциональные полимерные суспензии с диаметрами от 0,09 до 1,1 мкм. Исследования степени гидратации полимерных микросфер показали, что наличие на их поверхности функциональных глицидокси-групп обеспечивает образование гидратной оболочки, которая увеличивает стабильность полимерных частиц, а также позволяет использовать полученные микросферы в качестве носителей биополимеров. Таким образом, использование нерастворимых в воде кремнийорганических ПАВ в качестве стабилизаторов гетерофазной полимеризации виниловых мономеров позволяет синтезировать агрегативно устойчивые функциональные полимерные суспензии в широком интервале диаметров. Использование кремнийорганических ПАВ с различными функциональными группами расширяет ассортимент функциональных полимерных микросфер, используемых в различных областях деятельности.

Ключевые слова: олигодиметилсилоксаны, полистирол, полиметилметакрилат, гетерофазная полимеризация, полимерные суспензии

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYMER SUSPENSIONS OBTAINED
BY HETEROPHASE POLYMERIZATION IN THE PRESENCE
OF α,ω BIS[3 GLYCIDOXYPROPYL]POLYDIMETHYLSILOXANE**

I.A. Gritskova, A.A. Ezhova, S.A. Gusev, N.A. Lobanova, S.N. Chvalun

Inessa A. Gritskova (ORCID 0000-0002-4358-1998), Anna A. Ezhova (ORCID 0000-0003-2816-179X)*, Nadezhda A. Lobanova, Sergey N. Chvalun (ORCID 0000-0001-9405-4509)

Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds named after S.S. Medvedev Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA — Russian Technological University, Vernadsky ave., 86, Moscow, 119571, Russia

E-mail: inessagritskova@gmail.com, ezhova.anna.a@yandex.ru*, lavanda20002000@yandex.ru, s-chvalun@yandex.ru

Sergey A. Gusev (ORCID 0000-0003-0383-2649)

Laboratory of Morphology, Federal Research and Clinical Center of Physical-Chemical Medicine of Federal Medical Biological Agency, Pirogovskaya st., 1a, Moscow, 119435, Russia

E-mail: ser_gus@mail.ru

Polymeric microspheres with glycidoxy groups on the surface can be used as bioligand carriers in diagnostic test systems. However, the possibility of synthesizing aggregatively stable functional polymeric microspheres in a wide range of diameters is an urgent problem of modern polymer chemistry. This article is devoted to a systematic study of the kinetics of styrene and methyl methacrylate polymerization in the presence of an organosiloxane surfactant with terminal glycidoxy groups – α,ω -bis[3-glycidoxypropyl]-polydimethylsiloxane, PDMS(CHOCH₂). The article shows the influence of phases volume ratio, initiator and surfactant concentration, synthesis temperature and pH of initial medium on the properties of polymer suspensions (their aggregative stability, monodispersity, particle diameter). The formation of polymer-monomer particles during polymerization has been studied and it has been shown that polymer suspensions retain high aggregation stability from early period of monomer conversion, and the particle diameter changes until 30% of the monomer conversion. Due to the high surface activity of the organosiloxane surfactant used and its incompatibility with the resulting polymer, aggregatively stable functional polymer suspensions with diameters from 0.09 to 1.1 μm were obtained by a single-stage synthesis. Studies of the hydration degree of polymer microspheres have shown that the presence of functional glycidoxy groups on their surface ensures the formation of a hydration shell, which increases the stability of polymer particles, and also makes it possible to use the resulting microspheres as carriers of bioligands. Thus, the use of water-insoluble organosiloxane surfactants as stabilizers for the heterophase polymerization of vinyl monomers makes it possible to synthesize aggregatively stable functional polymer suspensions in a wide range of diameters. The use of organosiloxane surfactants with various functional groups expands the range of functional polymer microspheres used in various fields of application.

Key words: oligodimethylsiloxanes, polystyrene, polymethylmethacrylate, heterophase polymerization, polymer suspensions

Для цитирования:

Грицкова И.А., Ежова А.А., Гусев С.А., Лобанова Н.А., Чвалун С.Н. Синтез и свойства полимерных суспензий, полученных гетерофазной полимеризацией в присутствии α,ω -бис[3-глицидоксипропил]-полидиметилсилоксана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 43–51. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6741.

For citation:

Gritskova I.A., Ezhova A.A., Gusev S.A., Lobanova N.A., Chvalun S.N. Synthesis and properties of polymer suspensions obtained by heterophase polymerization in the presence of α,ω bis[3 glycidoxypropyl]polydimethylsiloxane. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 4. P. 43–51. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6741.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные микросферы с узким распределением частиц по размерам и функциональными группами на поверхности нашли широкое применение в хроматографии [1], в биомедицине [2-7], для эмболизации сосудов [8-9], в качестве носителей биолигандов в диагностических тест-системах [10-11].

При использовании функционализированных полимерных микросфер в качестве носителей биолигандов в диагностических тест-системах полимерные суспензии должны соответствовать определенным требованиям: диаметр полимерных частиц порядка 0,5 мкм, узкое распределение частиц по размерам, стабильность в процессе модификации, возможность хранения и в буферных растворах, наличие на поверхности реакционноспособных групп для ковалентного связывания с функциональными группами биолиганда.

Используя функциональные (содержащие амино- и карбоксильные группы) кремнийорганические ПАВ различного строения, а также варьируя их концентрацию в рецептурах синтеза были синтезированы полимерные суспензии с разной природой функциональных групп на поверхности полимерных микросфер. [12-13]. Оказалось возможным получить полимерные суспензии с диаметрами 0,3-1,0 мкм с узким распределением по размерам одностадийным способом в экологически чистых условиях (отсутствие ПАВ в водной фазе) при концентрациях, много меньших обычно используемых в присутствии водорастворимых ПАВ (1,0 и 5,0 масс.% в расчете на мономер, соответственно). Это оказалось возможным благодаря тому, что нерастворимые в воде функциональные ПАВ характеризуются высокой поверхностной активностью, снижают межфазное натяжение на границе толуольный раствор ПАВ/вода до 25 - 20 мН/м [16-17] и формируют прочные межфазные слои на поверхности полимерных частиц ($P_s = 2,5 \cdot 10^{-3}$ мН/м [18]).

Дальнейшее развитие этих исследований предполагало использование кремнийорганических ПАВ с концевыми глицидоксигруппами которые характеризуются более высокой поверхностной активностью. Ранее проведенные исследования показали, что данные ПАВ характеризуются более высокой поверхностной активностью (16,7 мН·м²/моль) и образуют более толстые межфазные адсорбционные слои (5,49 нм), чем образованные карбокси- и аминоксодержащими кремнийорганическими ПАВ

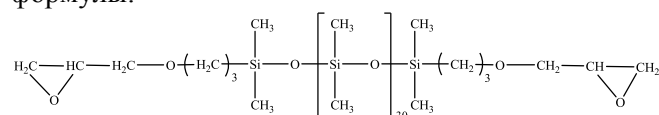
(4,6 и 7,6 мН·м²/моль и 7,96 и 7,50 нм, соответственно). Их использование является предпочтительным, поскольку при ковалентной иммобилизации биолигандов с большой молекулярной массой эпоксидные функциональные группы оказались предпочтительными перед амино- и альдегидными, обеспечивая необходимую пространственную ориентацию и стабильность ковалентного связывания при хранении [19].

Исследованию кинетических закономерностей полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии кремнийорганического ПАВ с концевыми глицидоксигруппами и выяснению возможности синтеза полимерных суспензий с высоким содержанием полимера в частицах посвящена настоящая работа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные вещества: стирол и метилметакрилат фирмы "Aldrich" с содержанием основного вещества $\geq 99\%$, инициатор – персульфат калия (ПСК) фирмы "Sigma-Aldrich" с содержанием основного вещества 99,9% (использовали без дополнительной очистки). В синтезе использовали мономеры, которые были очищены от стабилизаторов перегонкой в вакууме.

В качестве ПАВ было использовано нерастворимое в воде кремнийорганическое вещество: α, ω -бис[3-глицидоксипропил]-полидиметилсилоксан (ПДМС-СНОСН₂) с молярной массой 2588 г/моль, $n_d^{20} = 1,4105$, $\rho = 0,980$ г/см³ общей формулы:



Синтез и свойства полидиметилсилоксана приведены в [14-15]. Образцы были предоставлены Институтом синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.

Полимеризацию стирола и метилметакрилата, а также исследование кинетики гетерофазной полимеризации изучали дилатометрическим методом [16]. Синтез полимерных суспензий осуществляли при разных объемных соотношениях мономер/вода (от 1:500 до 1:2, соответственно). Концентрацию инициатора варьировали в интервале от 0,5 до 2,0 масс.% в расчете на мономер, концентрацию ПАВ – в интервале от 0,25 до 5,0 масс.% в расчете на мономер. Температура процесса полимеризации составляла $80 \pm 0,5$ °С. Синтез проводили при постоянном перемешивании реакционной системы, скорость вращения мешалки составляла 300 об/мин.

Средний диаметр частиц полимерной суспензии определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе размера частиц ZetasizerNano-ZS фирмы Malvern (Великобритания), снабженного гелий-неоновым лазером с длиной волны 633 нм и мощностью источника света 5 мВт. Диапазон измерения частиц 0,6-6000 нм. Угол детектирования рассеяния света 173°. Полученные дисперсии предварительно разбавляли водой до слабой опалесценции. Измерения проводили при комнатной температуре по методике, рекомендованной производителем, в автоматическом режиме.

Размеры частиц полимерных суспензий определяли методом световой микроскопии. Измерения проводили на световом микроскопе Motic B Series, оснащенный цветной оптической камерой KY-F32. Образец суспензии (0,1% водную суспензию полимерных частиц) наносили на предметное стекло и фотографировали с помощью светового микроскопа. Диаметр частиц определяли по полученным микрофотографиям в программе Image-Pro Plus 6.0 (VtdiaCybernetics Inc.).

Измерения ξ -потенциала частиц проводили на приборе ZetasizerNano ZS (Malvern, Великобритания) по стандартной методике [20].

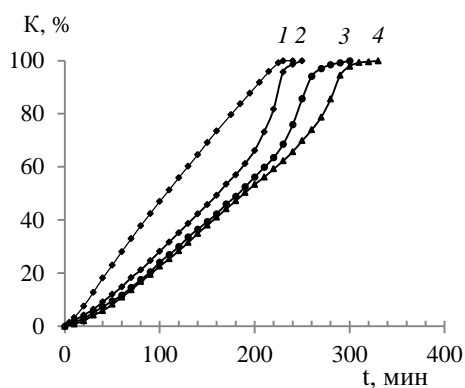
Средневязкостную молекулярную массу полимеров [21] рассчитывали по уравнению Марка-Куна-Хаувинка. Константы K и α для полистирола в растворителе (толуол) при температуре 25 °С – $K = 1,7 \cdot 10^{-4}$ мл/г, $\alpha = 0,69$, а для метилметакрилата в толуоле при 30 °С – $K = 3,11 \cdot 10^{-4}$ мл/г, $\alpha = 0,58$.

Степень гидратации функциональных групп на поверхности полимерных микросфер изучали по изменению массы высушенной полимерной суспензии (полимерную суспензию предварительно промывали дистиллированной водой и центрифугировали), помещенной в эксикатор, заполненный 0,9% раствором хлорида натрия. Обработывали результаты в компьютерной программе Excel и строили график зависимости изменения массы в расчете на 1 г навески от времени. По полученным кривым рассчитывали толщину гидратной оболочки на поверхности полимерных частиц.

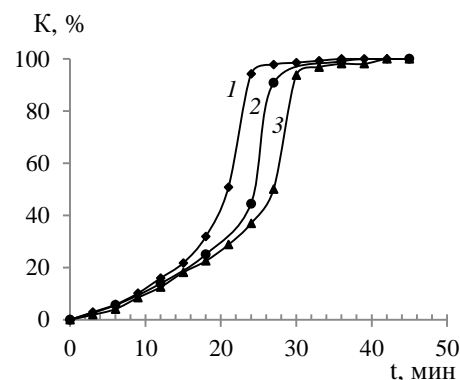
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования были начаты с изучения влияния объемного соотношения мономерный раствор ПАВ/вода (от 1:500 до 1:2, соответственно) на скорость полимеризации, диаметр частиц и их распределение по размерам. Характер кинетических кривых конверсия-время (рис.1 а-б) аналогичен

наблюдаемому в присутствии карбокси- и аминоксодержащих кремнийорганических ПАВ [14-15] и включает индукционный период на начальном этапе полимеризации (до ~10% конверсии мономера), участок постоянной скорости и гель-эффект. Полученные результаты показывают, что полимеризация стирола протекает до полной конверсии мономера за 5,05 ч, а ММА – за 1 ч. При полимеризации ММА гель-эффект наблюдается при конверсии мономера ~40%, а при полимеризации стирола при конверсии мономера ~60%.



а



б

Рис. 1. Кривые конверсия-время, полученные при полимеризации стирола (а) [15] в присутствии ПДМС(СНОСН₂) при объемном соотношении мономер-водная фаза 1:100 (1), 1:9 (2), 1:6 (3), 1:4 (4) и ММА (б) в присутствии ПДМС(СНОСН₂) при объемном соотношении мономер-водная фаза, равном 1:9 (1), 1:6 (2), 1:4 (3)

Fig. 1. Conversion-time curves obtained during the polymerization of styrene (a) [15] in the presence of PDMS(CH₃OCH₂) at a monomer-water phase volume ratio of 1:100 (1), 1:9 (2), 1:6 (3), 1:4 (4) and MMA (b) in the presence of PDMS(CH₃OCH₂) at a monomer-water phase volume ratio of 1:9 (1), 1:6 (2), 1:4 (3)

С увеличением содержания доли ММА в исходной эмульсии диаметр полимерных частиц увеличивается с 0,44 до 0,65 мкм, при этом молекулярная масса полимера уменьшается с $9,5 \cdot 10^5$ до $6,2 \cdot 10^5$ г/моль (табл. 1).

При объемном соотношении стирольный раствор ПАВ/вода, равном 1:2, соответственно, полимерная суспензия становилась агрегативно неустойчивой, наблюдалось образование коагулюма.

Таблица 1

Характеристики полистирольных и полиметилметакрилатных суспензий при различном объемном соотношении фаз (мономерный раствор ПАВ)/вода
Table 1. Characteristics of polystyrene and polymethyl methacrylate suspensions, at different volume ratio of phases (surfactant solution in monomer)/water

стирол/ вода	d_n , мкм	D_w/D_n	ξ , мВ	$M_n \cdot 10^{-5}$	Содержание коагулюма в суспензии
Стирол					
1:500	0,09	1,011	-21,6	-	нет
1:100	0,10	1,091	-27,6	2,39	нет
1:9	0,70	1,018	-35,2	1,75	нет
1:6	0,86	1,012	-34,7	1,61	нет
1:4	1,10	1,015	-30,2	1,06	нет
1:2	-	-	-	-	98%
1:2*	1,32	1,031	-25,7	-	нет
ММА					
1:9	0,44	1,035	-47,4	9,52	нет
1:6	0,47	1,050	-46,3	8,61	нет
1:4	0,65	1,059	-46,1	6,18	нет
1:2	0,94	1,067	-36,6	6,12	нет

Примечание: * - при концентрации ПДМС(CHOCH₂) равной 3,0 масс.% в расчете на мономер
Note: * - at a concentration of PDMS(CHOCH₂) equal to 3.0 wt.% per monomer

Резкое изменение устойчивости системы при увеличении объемного соотношения стирольный раствор ПАВ/вода было обнаружено для всех изученных кремнийорганических ПАВ линейного строения [14-15]. Эти результаты позволяют думать, что существует предельная концентрация мономера, выше которой дисперсность капель мономера в эмульсии не соответствует количеству образующихся радикалов для инициирования полимеризации, либо не хватает ПАВ для образов прочного межфазного слоя. Это может быть причиной увеличения диаметра капель мономера, из которых произошло образование полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) большого диаметра, а также уменьшения их числа (о чем свидетельствует снижение скорости полимеризации), и недостаточной прочности межфазного адсорбционного слоя, формирующегося на их поверхности из-за уменьшения молекулярной массы полимера. В пользу этого предположения свидетельствуют данные о том, что устойчивость полистирольных суспензий увеличивается при повышении концентрации ПАВ до 3,0 масс.%.

Формирование полимерно-мономерных частиц и межфазного адсорбционного слоя на их поверхности происходит из капель мономера стабилизированных ПАВ адсорбированным на поверхности раздела фаз и полимера, образованного при инициировании полимеризации и принимающего участие в образовании межфазного слоя. Как видно из данных рис. 2, изменение размера частиц наблюдается до 30% конверсии мономера. Такая зависимость диаметра частиц от конверсии является общей для гетерофазной полимеризации виниловых мономеров в присутствии кремнийорганических ПАВ различного строения [15].

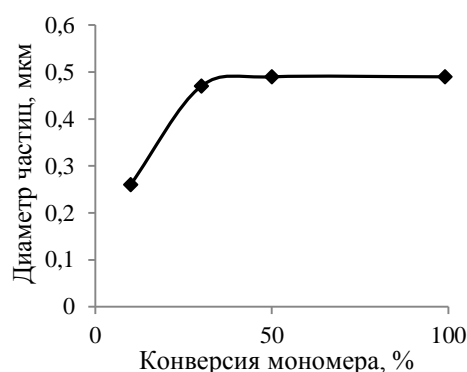


Рис. 2. Зависимость среднего диаметра частиц от конверсии ММА, синтезированные в присутствии ПДМС(CHOCH₂)
Fig. 2. Dependence of the average particle diameter on the conversion of MMA synthesized in the presence of PDMS(CHOCH₂)

Таблица 2

Характеристики полистирольных суспензий, полученных при различной концентрации ПДМС(CHOCH₂) и ПСК [15]

Table 2. Characteristics of polystyrene suspensions obtained at different concentrations of PDMS(CHOCH₂) and potassium pyrosulfite [15]

ПСК		d_n , мкм	ξ , мВ	D_w/D_n	V_n , %/мин	$M_n \cdot 10^{-5}$
$\cdot 10^3$ моль/л	масс. %					
1,75	0,5	0,7	-7,6	1,015	0,17	5,13
3	1	0,6	-37,1	1,018	0,21	1,62
7	2	0,8	-52,4	1,022	0,24	0,80
ПДМС(CHOCH ₂), %		d_n , мкм	ξ , мВ	D_w/D_n	V_n , %/мин	$M_n \cdot 10^{-5}$
$\cdot 10^3$ моль/л	масс. %					
3	1	0,6	-37,1	1,018	0,21	1,62
7	2	0,5	-11,5	1,012	0,14	2,01
17	5	0,6	-9,0	1,011	0,11	2,96

Наблюдаемая зависимость скорости полимеризации и молекулярной массы полимера от концентрации инициатора аналогична наблюдаемым при радикальной полимеризации виниловых мономеров (рис. 3 и табл. 2) [22]. Стоит отметить незначительную зависимость размера полимерных

частиц от концентрации инициатора (диаметр частиц находится в интервале 0,6–0,8 мкм). Обращает на себя внимание существенное изменение значения ξ -потенциала (от -7,6 до -52,4 мВ) с увеличением концентрации инициатора. Такое изменение ξ -потенциала, по-видимому, и является причиной устойчивости полимерной суспензии в интервале концентраций инициатора 0,5–2,0 масс.%, обычно используемых при полимеризации.

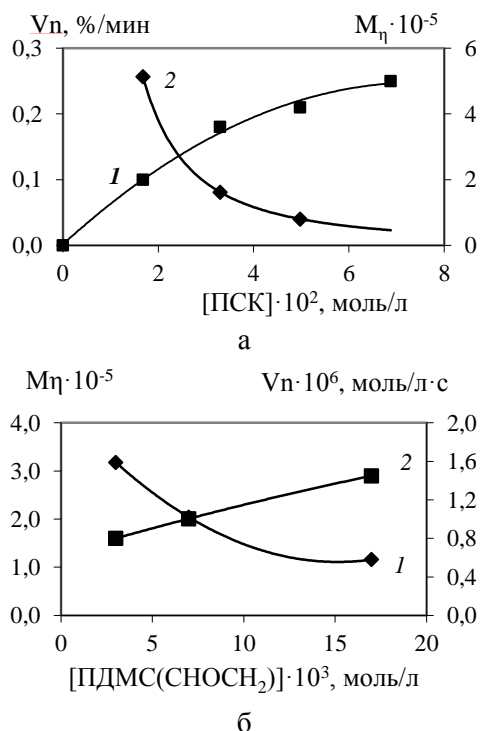


Рис. 3. Зависимости молекулярной массы (2) и скорости полимеризации (1) от концентрации ПСК (а) и ПДМС(CH₂OCH₃) (б) [15]

Fig. 3. Dependences of molecular weight (2) and polymerization rate (1) on the concentration of potassium pyrosulfite (а) and PDMS(CH₂OCH₃) (б) [15]

Зависимость скорости полимеризации и молекулярной массы полимеров от концентрации инициатора соответствует наблюдаемым в радикальной полимеризации: скорость полимеризации увеличивается, а молекулярная масса уменьшается с повышением концентрации инициатора в степени 0,5.

С увеличением концентрации ПАВ скорость полимеризации и диаметр частиц незначительно уменьшаются, а средневязкостная молекулярная масса увеличивается (с 0,21 до 0,11%/мин и с 1,61 до 2,96 · 10⁵ г/моль), видимо из-за увеличения вязкости в мономерной фазе. В то же время увеличение концентрации ПАВ влияет на значения ξ -потенциала: с увеличением концентрации ПДМС(CH₂OCH₃)

наблюдается уменьшение ξ -потенциала с -37,1 до -9,0 мВ. Изменение ξ -потенциала в зависимости от концентрации ПАВ можно объяснить тем, что с увеличением концентрации ПДМС(CH₂OCH₃) происходит экранирование молекулами ПАВ отрицательного зарядасульфо-групп инициатора. Следует отметить, что в исследуемом диапазоне концентраций ПАВ и инициаторов полученные полимерные суспензии характеризовались высокой агрегативной устойчивостью.

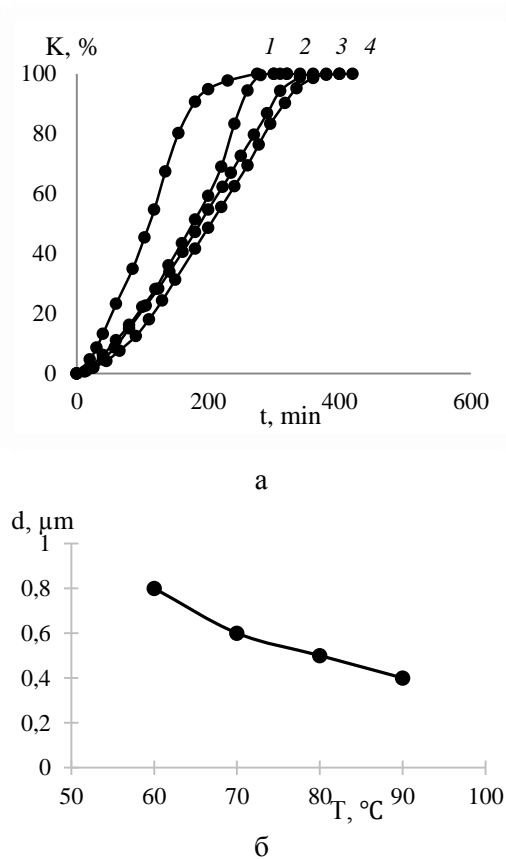


Рис. 4. а) Кривые конверсия–время, полученные при полимеризации стирола в присутствии ПДМС(CH₂OCH₃) при различной температуре (объемное соотношение фаз стирол-вода равное 1:9, концентрация ПАВ и инициатора 1,0 масс.%, температура синтеза 90 °С (кривая 1), 80 °С (кривая 2), 70 °С (кривая 3), 60 °С (кривая 4)); б) Зависимость диаметра частиц полимерных суспензий от температуры полимеризации, при использовании в качестве стабилизатора ПДМС(CH₂OCH₃) [23] (объемное соотношение фаз стирол-вода равное 1:9, концентрация ПАВ и инициатора 1,0 масс.%)

Fig. 4. а) Conversion-time curves obtained during the polymerization of styrene in the presence of PDMS(CH₂OCH₃) at various temperatures (volume ratio of styrene-water phases equal to 1:9, concentration of surfactant and initiator 1.0 wt.%, synthesis temperature 90 °C (curve 1), 80 °C (curve 2), 70 °C (curve 3), 60 °C (curve 4)); б) Dependence of the particle diameter of polymer suspensions on the polymerization temperature, when PDMS(CH₂OCH₃) is used as a stabilizer (volume ratio of styrene-water phases equal to 1:9, concentration of surfactant and initiator 1.0 wt.%) [23]

На кинетические закономерности полимеризации и свойства полимерных суспензий также оказывает влияние температура синтеза. Из кинетических кривых конверсия-время (рис. 4а), полученных при полимеризации стирола при объемном соотношении мономерный раствор ПАВ/вода, равном 1:9, соответственно, при температурах от 90 до 60 °С, видно, что при увеличении температуры синтеза скорость полимеризации возрастает, а диаметр полимерных частиц уменьшается (от 0,8 до 0,4 мкм) за счет уменьшения межфазного натяжения.

По этим данным была рассчитана энергия активации, значения которой близко к обычно наблюдаемым при гетерофазной полимеризации [22], и составляет 25,4 кДж/моль.

Влияние pH исходной среды на кинетические закономерности полимеризации стирола показано в табл. 3. Полимеризацию стирола проводили при постоянном объемном соотношении мономерный раствор ПАВ/вода, равном 1:9, соответственно, pH исходной среды изменяли с 7 до 11. Эти исследования были необходимы из-за того, что при использовании в качестве инициатора персульфата калия процесс полимеризации протекает в кислой среде (pH = 2-3), что может привести к раскрытию оксианового кольца глицидоксигрупп и изменению коллоидно-химических свойств ПАВ и устойчивости реакционной системы.

Таблица 3

Характеристики полимерных суспензий, полученных при различном значении pH водной фазы
Table 3. Characteristics of polymer suspensions obtained at different pH values of the aqueous phase

pH водной фазы эмульсии	pH полим. суспензии	d , мкм	D_w/D_n	ξ , мВ
Стирол				
7	3	0,7	1,07	-28,3
8	3	0,8	1,06	-27,3
9	6	0,8	1,08	-21,1
10	7	1,0	1,15	-23,4
11	9	1,1	1,10	-14,8
Метилметакрилат				
pH водной фазы эмульсии	pH полим. суспензии	d_n , мкм	D_w/D_n	ξ , мВ
10	7	0,49	1,035	-18,4
7	3	0,49	1,040	-37,9

Как видно из полученных данных, с увеличением значения pH исходной системы наблюдается увеличение диаметра частиц, узкое распределение частиц по размерам сохраняется, а также повышение значения pH полимерной суспензии (с 3 до 9). При повышении pH исходной водной фазы

наблюдается снижение ξ -потенциала с -28,3 до -14,8 мВ. Такое снижение заряда на поверхности частиц может свидетельствовать о возрастании концентрации глицидоксигрупп на поверхности частиц.

Известно, что при гидратации функциональных групп на поверхности полимерных микросфер формируется стерический барьер устойчивости, который повышает устойчивость полимерных частиц. Были рассчитаны толщины гидратной оболочки для исследуемых полистирольных частиц, полученных при различном значении pH исходной водной фазы (табл. 4). Наибольшей толщиной гидратной оболочки характеризуются частицы, полученные при pH исходной среды, равной 10. Поэтому толщина межфазного слоя, сформированная в данных условиях, будет возрастать на величину гидратного слоя.

Таблица 4

Характеристики гидратации полистирольных суспензий, полученных при различных значениях pH среды

Table 4. Characteristics of hydration of polystyrene suspensions obtained at different pH values of the medium

№	Полимерные суспензии полученные:	Площадь поверхности микросферы, мкм ²	Толщина гидратной оболочки, $\cdot 10^6$, м
1) d = 1 мкм	без эмульгатора	3,14	0,0045
2) d = 0,7 мкм	КС(СНОСН ₂) при pH = 3	1,54	0,28
3) d = 1,0 мкм	КС(СНОСН ₂) при pH = 7	3,14	1,67

Полимеризацию метилметакрилата проводили в нейтральной среде (pH водной фазы равна 7) и в водном растворе щелочи при pH, равном 10. Как видно из полученных результатов, pH исходной системы не оказывает влияния на диаметр частиц, их распределение по размерам и на агрегативную устойчивость (табл. 3). Существенное влияние pH водной фазы оказывает на ξ -потенциал: при повышении значения pH исходной водной фазы с 7 до 10 наблюдается снижение ξ -потенциала с -37,9 до -18,4 мВ. Вероятно, такое изменение ξ -потенциала связано с повышением концентрации ионогенных групп (глицидоксигрупп и сульфогрупп) на поверхности частиц.

На основе полученных результатов и анализа ранее опубликованных результатов [14-15] можно сделать вывод, что все нерастворимые в воде кремнийорганические ПАВ могут быть использованы в качестве стабилизаторов агрегативно

устойчивых полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам, а также могут быть рекомендованы для замены низкомолекулярных бионеразлагаемых ПАВ при синтезе каучуков и латексов.

ВЫВОДЫ

Использование в качестве ПАВ кремнийорганического вещества с концевыми глицидокси-группами, отличающегося высокими поверхностно-активными свойствами в сравнении с другими кремнийорганическими ПАВ линейного строения, позволяет синтезировать агрегативно устойчивые полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам и диаметрами в интервале от 0,09 до 1,1 мкм за счет формирования структурно-механического, электростатического и стерического барьера устойчивости на поверхности полимерных частиц. Наличие глицидокси-групп на поверхности полимерных частиц позволило расширить ассортимент функциональных полимерных микросфер, пригодных для их использования в качестве носителей биополимеров в диагностических тест-системах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60053 и при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение №075-15-2020-794).

The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 19-33-60053 and with the financial support of the Russian Ministry of Education and Science (agreement No. 075-15-2020-794).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Benes MJ, Horák D, Svec F.** Methacrylate-based chromatographic media. *J. Sep. Sci.* 2005. 28(15). P. 1855-75. DOI: 10.1002/jssc.200500186.
2. **Zhang C., Zhang Z., Qi Y.** Preparation, Structure, and Properties of Polystyrene-Microsphere-Reinforced PEG-Based Hydrogels. *Polymers.* 2021. 13. P. 2605. DOI: 10.3390/polym13162605.
3. **Li Jiagen, Zeng Jin, Jia Xu, Liu Lei, Zhou Tingting, Liu Peng.** pH, temperature and reduction multi-responsive polymeric microspheres as drug delivery system for anti-tumor drug: Effect of middle hollow layer between pH and reduction dual-responsive cores and temperature sensitive shells. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017. V. 74. P. 238. DOI: 10.1016/j.tjce.2016.07.013.
4. **Fuchs K., Duran R., Denys A., Bize P.E., Borchard G., Jordan O.** Drug-eluting embolic microspheres for local drug delivery-state of the art. *J. Control. Release.* 2017. 262. P. 127-138. DOI: 10.1016/j.jconrel.2017.07.016.
5. **Zhang C., Zhang Z.P., Qi Y.H.** Preparation, structure, and properties of polystyrene-microsphere-reinforced peg-based hydrogels. *Polymers.* 2021. 13(16). P. 2605. DOI: 10.3390/polym13162605.
6. **Jie Cai, Jia Guo, Minglei Ji, Wuli Yang, Changchun Wang, Shoukuan Fu.** Preparation and characterization of multiresponsive polymer composite microspheres with core-shell structure. *Colloid Polym. Sci.* 2007. 285. P. 1607-1615. DOI: 10.1007/s00396-007-1735-4.
7. **You G., Kim Y., Hang Lee J., Song J., Mok H.** Exosome-modified PLGA Microspheres for Improved Internalization into Dendritic Cells and Macrophages. *Biotechnol. Bioproc. Eng.* 2020. V. 25. P. 521. DOI: 10.1007/s12257-020-0008-7.
8. **Wang J., Li J., Ren J.** Surface modification of poly(lactico-glycolic acid) microspheres with enhanced hydrophilicity and dispersibility for arterial embolization. *Materials.* 2019. 12(12). P. 1959. DOI: 10.3390/ma12121959.
9. **Porcu E.P., Salis A., Rasso G., Maestri M., Galafassi J., Bruni G., Gavini E.** Engineered polymeric microspheres obtained by multi-step method as potential systems for transarterial embolization and in-traoperative imaging of hcc: preliminary evaluation. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2017. 117. P. 160-167. DOI: 10.1016/j.ejpb.2017.04.010.
10. **Peretti L.E., Gonzalez V.D.G., Clementi L.A.** Latex particles by emulsion and dispersion polymerizations: sensitization with specific antigens of leptospirosis and application to immunoglutination. *Braz. J. Chem. Eng.* 2021. 38. P. 145-154. DOI: 10.1007/s43153-020-00080-4.
11. **Li Y., Zhang C., Sun Y.** Zwitterionic polymer-coated porous poly(vinyl acetate-divinyl benzene) microsphere: A new support for enhanced performance of immobilized lipase. *Chin. J. Chem. Eng.* 2020. V. 28. N 1. P. 242. DOI: 10.1016/j.cjche.2019.03.002.
12. **Solodukhina N.M., Zlydneva L.A., Levshenko E.N., Gritskova I.A., Myagkova M.A.** Polystyrene microspheres as bioligand carriers in the determination of δ -9-tetrahydrocannabinol in human urine. *Appl. Biochem. Microbiol.* 2012. V. 48. N 9. P. 740-745.
13. **Volkova E.V., Gritskova I.A., Gusev S.A., Lukashevich A.D., Gusev A.A., Levchenko E.N., Zlydneva L.A., Sochilina K.O.** Design of polymeric microspheres for immunofluorescent analysis. *Biotechnol. Russia.* 2012. N 4. P. 74-81.
14. **Gritskova I.A., Kopylov V.V., Milushkova E.V., Zlydneva L.A., Shragin D.I., Levachev S.M.** Novel approach to synthesis of monodisperse polymeric microspheres: heterophase polymerization of styrene and methyl methacrylate in presence of water-insoluble functional PDMSS. *Silicon.* 2015. V. 7. N 2. P. 217. DOI: 10.1007/s12633-014-9265-4.
15. **Gritskova I.A., Shragin D.I., Levachev S.M., Ezhova A.A., Milushkova E.V., Kopylov V.M., Gusev S.A., Prokopov N.I., Lobanova N.A.** Functional organosilicon substances as stabilizers of polymeric suspensions. *Fine Chem. Technol.* 2016. 11(2). P. 5-16. DOI: 10.32362/2410-6593-2016-11-2-5-16.
16. **Gritskova I.A., Ezhova A.A., Lobanova N.A., Chvalun S.N., Chalykh A.E., Muzafarov A.M., Gusev S.A., Levachev S.M.** Synthesis of polymer microspheres of different diameters in the presence of carbofunctional organosilicon surfactants. *Colloid. Polym. Sci.* 2021. V. 299. P. 823-833. DOI: 10.1007/s00396-020-04805-2.

17. **Gritskova I.A., Ezhova A.A., Chalikh A.E., Levachev S.M., Chvalun S.N.** Effect of the composition and structure of carbonyl-functional oligodimethylsiloxanes on their colloidal-chemical properties. *Russ. Chem. Bull.* 2019. 68(1). P. 132-136. DOI: 10.1007/S11172-019-2428-0.
18. **Gritskova I.A., Prokopov N.I., Lobanov A.N., Stanishevskii Ya.M., Ozhekhovski A.** Synthesis of polymer suspensions for immunoassay. *Polym. Sci., Ser. A.* 2002. V. 44. N 11. P. 1107-1111.
19. **Gritskova I.A., Prokopov N.I., Stanishevsky Ya.M.** The biotest-system on the basis of polymeric microspheres. *Fine Chem. Tech.* 2006. V. 1(2). P. 5-21.
20. ГОСТ 18249-72. Пластмассы. Метод определения вязкости разбавленных растворов полимеров. М.: ИПК Издательство стандартов. 2000. 7 с.
GOST 18249-72. Plastics. Method for determining the viscosity of dilute polymer solutions. M.: IPK Publishing House of Standards. 2000. 7 p.
21. **Braun D., Cherdron H., Rehahn M., Ritter H., Voit B.** Polymer synthesis: theory and practice. Berlin, Heidelberg: Springer. 2005. 386 p. DOI: 10.1007/b138247.
22. **Бережной Г.Д., Хомяковский П.М., Медведев С.С.** Кинетика эмульсионной полимеризации стирола. *Наука о полимерах.* 1960. Т. 2. № 1. С. 141-152.
Berezhnoy G.D., Khomikovskiy P.M., Medvedev S.S. Styrene emulsion polymerization kinetics. *Nauka Polym.* 1960. V. 2. N 1. P. 141-152 (in Russian).
23. **Ежова А.А., Грицкова И.А., Артамонова Н.Е., Ястремский Е.В., Камышинский Р.А., Чвалун С.Н.** Полимеризация стирола и метилметакрилата при формировании частиц полимерных суспензий, стабилизированных олигодиметилсилоксанами, в различных температурных режимах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 2. С. 60-67.
Ezhova A.A., Gritskova I.A., Artamonova N.E., Kamyshinsky R.A., Yastremsky E.V., Chvalun S.N. Polymerization of styrene and methyl methacrylate during the formation of particles of polymer suspensions stabilized by oligodimethylsiloxanes in various temperature conditions *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 2. P. 60-67. (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6491.

*Поступила в редакцию 05.10.2022
Принята к опубликованию 22.12.2022*

*Received 05.10.2022
Accepted 22.12.2022*