

## Получение полистирольных суспензий заданной дисперсности

<sup>1</sup>Адиканова Д.Б. \*, <sup>1</sup>Елигбаева Г.Ж.,  
<sup>1</sup>Шайхутдинов Е.М., <sup>2</sup>Грицкова И.А.,  
<sup>2</sup>Милушкова Е.В.

<sup>1</sup>Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан  
<sup>2</sup>Московский университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия  
\*E-mail: adikanova@bk.ru

Путем эмульсионной полимеризации стирола в присутствии в качестве стабилизатора небольшой добавки (3% масс) полиметилметакрилата, несовместимого с образующимся полистиролом, синтезированы полистирольные суспензии, отличающиеся узким распределением по размеру полимерных гранул с диаметром в пределах 0,3-0,4 мкм.

Дилатометрическим способом исследована кинетика полимеризации, определена скорость реакции, изучен дисперсный состав полимерных суспензий методом электрофоретического светорассеяния, найдены оптимальные условия получения вышеуказанных полистирольных суспензий: соотношение фаз мономер/вода – 1:2,5, концентрация инициатора – 2%, температура реакции – 70°C.

Полученные полистирольные суспензионные частицы могут использоваться в качестве адсорбентов-носителей различных биолигандов (живых клеток, антител, вирусов) для их визуализации при экспресс-анализах и идентификации методом оптической микроскопии.

**Ключевые слова:** полистирольная суспензия; узкое распределение частиц по размерам; полиметилметакрилат; полимерные частицы.

## Берілген дисперстікпен полистирол суспензияларын алу

<sup>1</sup>Адиканова Д.Б. \*, <sup>1</sup>Елигбаева Г.Ж.,  
<sup>1</sup>Шайхутдинов Е.М., <sup>2</sup>Грицкова И.А., <sup>2</sup>Милушкова Е.В.

<sup>1</sup>Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы қ., Қазақстан  
<sup>2</sup>М.В. Ломоносов атындағы Мәскеу нәзік химиялық технологиялар университеті, Мәскеу қ., Ресей  
\*E-mail: adikanova@bk.ru

Стиролдың эмульсиялық полимеризациясы арқылы стабилизатор ретінде ПММА-тың (3% масс.) қатысында диаметр өлшемі 0,3-0,4 мкм және бөлшектердің мөлшері бойынша таралуы жіңішкелігімен ерекшеленетін берілген параметрлары бар полистирол суспензиясы синтезделген.

Дилатометрлік әдіспен полимерлену кинетикасы зерттелген, реакцияның жылдамдығы және электрофореттік жарық шашырату әдісімен полимер суспензияларының дисперстік құрамы анықталған, жоғарыда көрсетілген полистирол суспензияларын алудың қолайлы жағдайы табылған: мономер/су фазаларының қатынасы – 1:2,5, инициатор концентрациясы – 2%, реакция температурасы – 70°C.

Алынған полистиролдың суспензиялық бөлшектерін оларды жылдам-анализда көру үшін және оптикалық микроскопия арқылы анықтау үшін әр түрлі биолигандтардың (тірі клетка, антидене, вирустардың) адсорбент-тасымалдаушысы ретінде қолдануға болады.

**Түйін сөздер:** полистирол суспензиясы; бөлшектердің мөлшері бойынша таралуы жіңішке; полиметилметакрилат; полимер бөлшектері.

## Synthesis of polystyrene suspensions of a desired dispersion

<sup>1</sup>Adikanova D.B. \*, <sup>1</sup>Yeligbayeva G.Zh.,  
<sup>1</sup>Shaikhutdinov E.M., <sup>2</sup>Gritskova I.A.,  
<sup>2</sup>Milushkova E.V.

<sup>1</sup>K.I. Satpaev Kazakh National Technical University, Almaty, Kazakhstan  
<sup>2</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia  
\*E-mail: adikanova@bk.ru

Polystyrene suspensions were synthesized by emulsion polymerization of styrene in the presence of a small additive (3% by weight) of polymethylmethacrylate (as stabilizer). The additive is not compatible with the formed polystyrene. Formed suspensions have narrow size distribution of the polymer granules with a diameter of 0.3-0.4 microns.

The kinetics of polymerization was studied by dilatometric method. The rate of reaction was determined. Dispersed composition of the polymer suspensions was studied by electrophoretic light scattering. Optimal conditions for obtaining the above mentioned polystyrene suspensions are: monomer/water phase ratio 1:2.5, initiator concentration 2%, the reaction temperature 70°C.

Obtained polystyrene suspension particles may be used as adsorbent-carriers of various bioligands (live cells, antibodies, viruses) for visualization during the rapid analysis and identification by optical microscopy.

**Keywords:** polystyrene suspension; narrow particle size distribution; polymethylmethacrylate; polymer particles.



УДК 541.64

<http://dx.doi.org/10.15328/cb631>

## Получение полистирольных суспензий заданной дисперсности

<sup>1</sup>Адиканова Д.Б.\*, <sup>1</sup>Елигбаева Г.Ж., <sup>1</sup>Шайхутдинов Е.М., <sup>2</sup>Грицкова И.А., <sup>2</sup>Милушкова Е.В.

<sup>1</sup>Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева,  
г. Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Московский университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,  
г. Москва, Россия

\*E-mail: [adikanova@bk.ru](mailto:adikanova@bk.ru)

### 1. Введение

В настоящее время синтетические полимеры все шире используются в различных областях биотехнологии и медицины. Одним из примеров является использование полимерных микросферных частиц, получаемых в условиях эмульсионной полимеризации, в качестве носителей биологических молекул (клеток, вирусов, антител и т.д.) для их анализа методами оптической микроскопии [1].

Однако получить такие полимерные частицы достаточно трудно. К ним предъявляются специфические требования: они должны иметь определенный диаметр, узкое распределение частиц по размерам, сохранять устойчивость на всех стадиях создания диагностической тест-системы и связываться с функциональными группами анализируемого белка [1,2,5].

Трудность синтеза полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам состоит в выборе эмульгатора – поверхностно-активного вещества (ПАВ) и условий формирования эмульсий, обеспечивающих образование полимерно-мономерных частиц по одному механизму и устойчивость полимерной суспензии в процессе полимеризации. Одним из путей решения этой проблемы может быть полимеризация виниловых мономеров в присутствии в качестве стабилизатора эмульсии добавки полимера, несовместимого с образующимся в процессе полимеризации полистиролом.

Целью данной работы является синтез полистирольных суспензий с заданными параметрами: одинаковым диаметром полимерных частиц в пределах 0,3 - 0,4 мкм и узким распределением частиц по размерам. Для этого была проведена полимеризация стирола в присутствии в качестве стабилизатора небольшой добавки полиметилметакрилата, несовместимого с образующимся полистиролом и обеспечивающего устойчивость полимерной суспензии на всех стадиях ее синтеза и применения.

### 2. Эксперимент

Стирол – технический продукт, очищался от стабилизатора 5 %-ным водным раствором едкого натра, промывался водой до нейтральной реакции, сушился над прокаленным хлористым кальцием и дважды перегонялся в вакууме. Была использована фракция, кипящая при температуре 41°C (10 мм. рт. ст.)  $d_4^{20} = 0,906 \text{ г/см}^3$ ,  $n_d^{20} = 1,5450$ .

Персульфат калия ( $K_2S_2O_8$ ) – применялся без дополнительной очистки с содержанием основного вещества 99,9%.

Полиметилметакрилат с молекулярной массой 125000, был синтезирован методом анионной полимеризации.

#### 2.1 Методы исследования

Устойчивость эмульсий изучалась в поле центробежных сил по методике, описанной в работе [3].

Дисперсный состав исходных эмульсий мономера и полимерных суспензий исследовался методом электрофоретического светорассеяния на анализаторе частиц Zetasizer Nano ZS фирмы «Malvern» Великобритании по методике производителя.

Кинетика полимеризации проводилась методом дилатометрии [3].

Молекулярная масса полимеров была рассчитана по уравнению Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

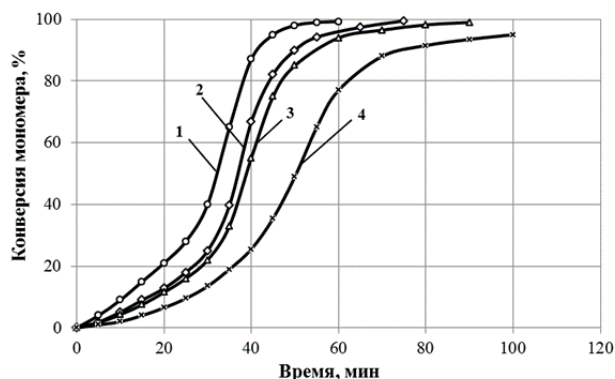
где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость, которую определяли по методике [3];

$K$  и  $\alpha$  – константы для системы полимер-растворитель при определенной температуре.

### 3. Результаты и обсуждение

Суспензии полимеров получают методом эмульсионной полимеризации, где полимерные частицы могут образовываться по всем трем известным механизмам (мицеллярный, гомогенная нуклеация, из микрокапель мономера) [4,6]. Чтобы получить монодисперсные полистирольные суспензии, при их синтезе были использованы в качестве стабилизатора небольшие добавки полиметилметакрилата (3%), который не совместим с образующимся полимером. Тем самым он вытесняется на поверхность частиц полистирола, образуя структурно-механический барьер, который не дает частицам слипнуться, создавая фактор устойчивости [7].

Для того, чтобы найти оптимальные условия для синтеза полистирольных суспензий, изучалась полимеризация в широком интервале соотношения фаз мономер/вода, от 1:25 до 1:4. Полимеризация стирола проводилась в присутствии добавки полиметилметакрилата (ПММА), при различных объемных соотношениях мономер/водная фаза. Концентрация ПММА составляла 3% масс. в расчете на исходный стирол, концентрация персульфата калия была равна 1% масс. в расчете на мономер,



**Рисунок 1** – Кривые конверсия-время для различных значений объемных соотношений мономер/вода при полимеризации стирола в присутствии 3% ПММА. Температура – 70°C, концентрация персульфата калия – 1%, объемное соотношение фаз мономер/вода: 1 – 1:25, 2 – 1:9, 3 – 1:6, 4 – 1:4

температура 70°C. Кинетические закономерности реакции полимеризации при этих условиях представлены на рисунке 1.

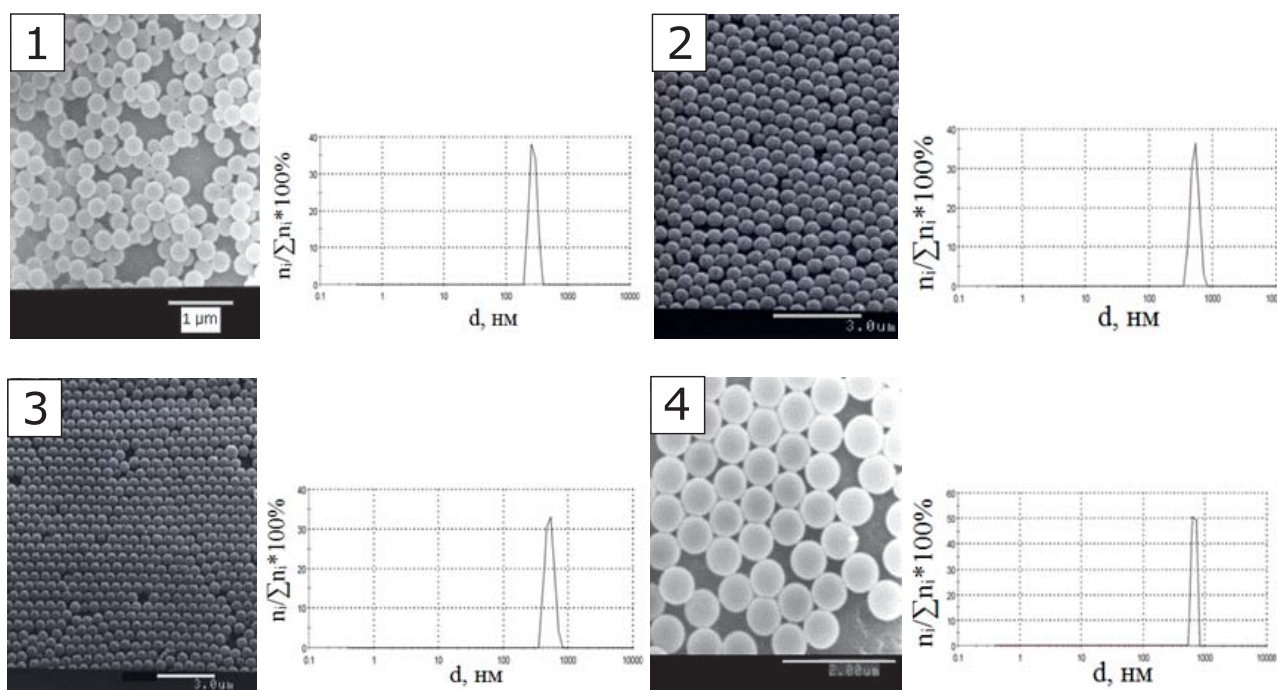
Из рисунка 1 видно, что наибольшая скорость полимеризации достигается при соотношении фаз 1:25. Время полного завершения реакции составляет около 60 мин.

По кинетическим кривым были вычислены значения скорости полимеризации. В таблице 1 представлены данные по влиянию объемного соотношения мономер/водная фаза на скорость полимеризации, средние размеры частиц и устойчивость реакционной системы. Видно, что скорость полимеризации несколько снижается при уменьшении объема водной фазы. При этом диаметр образующихся полимерных частиц увеличивается почти вдвое: от 0,3 до 0,6 мкм. Полимерные суспензии сохраняют устойчивость и не содержат коагулюма.

На рисунке 2 приведены микрофотографии суспензий и гистограммы распределения частиц по размерам полистирольных суспензий. Видно, что распределение полимерных частиц достаточно узкое: они имеют близкие размеры по диаметру, изменяю-

**Таблица 1** – Влияние соотношения объемных фаз мономер/вода на характеристики процесса полимеризации и свойства полистирольных суспензий

Соотношение фаз	Конверсия, %	Скорость полимеризации, W, %/мин	Содержание коагулюма, %	Полидисперсность, $D_w/D_n$	Диаметр частиц, $D_n$ , мкм	Устойчивость 0,15 NaCl
1:25	99,2	4,7	Нет	1,01	0,30	+
1:9	99,8	4,3	Нет	1,01	0,51	+
1:6	99,1	4,2	Нет	1,09	0,53	+
1:4	95,2	3,0	Нет	1,11	0,62	+



**Рисунок 2** – Микрофотографии и гистограммы распределения частиц по размерам образцов полимерных микросфер, полученных при полимеризации стирола в присутствии 3% ПММА. Температура  $-70^{\circ}\text{C}$ , концентрация персульфата калия – 1%, объемное соотношение фаз мономер/вода: 1 – 1:25, 2 – 1:9, 3 – 1:6, 4 – 1:4

щиеся от 0,3 до 0,6 мкм при уменьшении количества водной фазы от 25 до 4 (таблица 1).

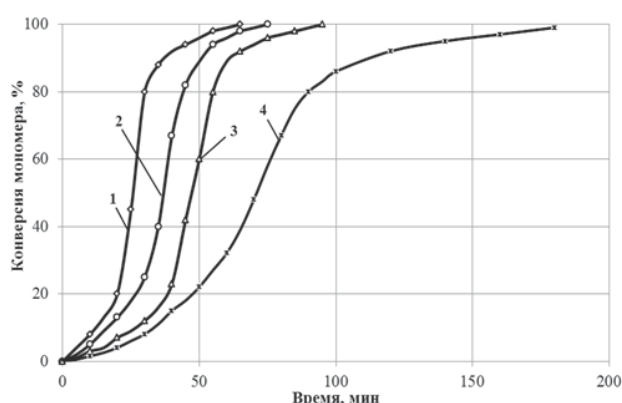
Далее было исследовано влияние концентрации инициатора (персульфата калия) на свойства полимерных суспензий, образующихся при полимеризации стирола в присутствии ПММА. Полученные данные приведены на рисунке 3 и в таблице 2. Видно, что изменение концентрации инициатора мало влияет на конверсию мономера и устойчивость суспензии. Однако скорость реакции при этом существенно возрастает от 2 до 6 %/мин при увеличении концентрации персульфата калия от 0,2 до 2%. Диаметр частиц также зависит от концентрации инициатора и уменьшается при ее

увеличении от 0,7 до 0,4 мкм. Во всех опытах по изменению концентрации полиметилметакрилата суспензии полистирола сохраняют устойчивость. Полидисперсность при изменении условий в указанных пределах составляет 1,01, т.е. сохраняется узкое распределение частиц по размерам частиц полимерной суспензии.

Полистирольные суспензии с диаметрами частиц 0,3-0,4 мкм и узким их распределением по размерам были получены при полимеризации стирола в присутствии полиметилметакрилата при низком содержании мономера (объемное соотношение мономер/водная фаза, равное 1:25) и при концентрации инициатора (персульфата калия) 2

**Таблица 2** – Влияние концентрации инициатора на характеристики процесса полимеризации и свойства полистирольных суспензий. Объемное соотношение мономер/водная фаза – 1:9. Температура полимеризации –  $70^{\circ}\text{C}$ , концентрация ПММА – 3% масс. в расчете на мономер

Концентрация персульфата калия, % масс. на мономер	Конверсия мономера, %	Скорость полимеризации, W, %/мин	Содержание коагулюма, %	Средний диаметр частиц, $D_n$ , мкм	Полидисперсность, $D_w/D_n$	Устойчивость 0,15 NaCl
0,2	99,1	2,0	нет	0,71	1,022	+
0,5	99,5	3,7	нет	0,72	1,016	+
1	99,8	4,3	нет	0,51	1,003	+
2	99,8	6,0	нет	0,40	1,009	+



**Рисунок 3** – Кривые конверсия-время в зависимости от концентрации инициатора при полимеризации стирола в присутствии 3% ПММА. Объемное соотношение фаз мономер/вода – 1:9, температура – 70°C, концентрация персульфата калия (% масс. в расчете на мономер): 1 – 2%, 2 – 1%, 3 – 0,5%, 4 – 0,2%

% масс. В остальных случаях средние размеры частиц варьировали от 0,5 до 0,7 мкм.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом: при полимеризации стирола в присутствии ПММА, несовместимого с образующимся в процессе полимеризации полистиролом, межфазный слой формируется из полимера с невысокой поверхностной активностью и высоким значением

константы Гамакера. При этом он создает тонкую пленку на поверхности гранул полистирола, свойства которой могут быть охарактеризованы как гель, препятствующий слипанию полистирольных частиц.

#### 4. Заключение

Таким образом, в результате проделанных исследований были определены условия синтеза полистирольных суспензий с узким распределением частиц по размерам и диаметрами 0,3-0,4 мкм. Синтез протекает в условиях эмульсионной полимеризации стирола в присутствии полиметилметакрилата, несовместимого с образующимся в процессе полимеризации полистиролом, и участвующего в формировании на частицах полистирола структурно-механического барьера, препятствующего слипанию образующихся полистирольных частиц. Полученные полистирольные суспензии отвечают требованиям для их использования в медицине в качестве носителей биолиганд, при их анализе методом оптической микроскопии.

#### Благодарности

Работа выполнена в соответствии с планом бюджетных затрат КазНТУ им. К.И. Сатпаева на проведение научных исследований.

#### Список литературы

- 1 Крашенинникова И.Г., Грицкова И.А., Папков В.С. Полистирольные суспензии в качестве биолигандов // Пластмассы. – 2007. – №5. – С.16-18.
- 2 Станишевский Я.М., Грицкова И.А., Прокопов Н.И., Ожеховски А., Лобанов А.Н. Синтез полимерных суспензий для иммунохимических исследований // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2002. – Т.44, №11. – С.1887-1893.
- 3 Практикум по коллоидной химии / под ред. В.Г. Куличихина. – М.: Вузовский учебник, 2012. – 288с.
- 4 Кирютина О.П. Изучение начальной стадии гетерофазной полимеризации стирола. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Москва, 2008. – 147с.
- 5 Грицкова И.А., Прокопов Н.И., Черкасов В.Р. Синтез полимерных суспензий для иммунохимических исследований // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1995. – Т.37, №7. – С.1156-1159.
- 6 Хаддаж М.Х. Образование частиц при радикальной гетерофазной полимеризации стирола. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. – Москва, 2011. – 254с.
- 7 Лобанова Н.А., Грицкова И.А., Чалых А.Е., Левачев С.М., Лобанов А.Н. Полимеризация метилметакрилата в присутствии полистирола разной молекулярной массы в качестве стабилизатора // Известия академии наук. Серия химическая – 2015. – №1. – С.1-5.

#### References

- 1 Krasheninnikova IG, Gritskova IA, Papkov VS (2007) Plastics [Plastmassy] 5:16-18. (In Russian)
- 2 Stanishevskiy YM, Gritskova IA, Prokopov NI, Ozhehovski A, Lobanov AN (2002) Polymer science Series A [Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A] 11:1887-1893. (In Russian)
- 3 Kulichikhin VG (2012) Workshop on colloidal chemistry [Praktikum po kolloidnoi himii]. University textbook

---

[Vuzovskiy uchebnyk], Moscow, Russia. P.288. ISBN 978-5-9558-0217-6. (In Russian)

4 Kiryutina OP (2008) The study of the initial stage of a heterophase polymerization of styrene [Izuchenie nachalnoi stadiy geterofaznoi polymerizatsii stirola]. Abstract of dissertation for Candidate of Chemical Sciences Degree, Moscow, Russia. P.147. (In Russian)

5 Gritskova IA, Prokopov NI, Cherkasov VR (1995) Polymer Science Series A [Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A] 7:1156-1159. (In Russian)

6 Haddazh MH (2011) The formation of particles in the heterophase radical polymerization of styrene [Obrazovaniye chastich pri radikalnoi geterofaznoi polimerizatsii stirola]. Abstract of dissertation for Doctor of Chemical Sciences Degree, Moscow, Russia. P.254. (In Russian)

7 Lobanova NA, Gritskova IA, Chalyh AE, Levachev SM, Lobanov AN (2015) Russian Chemical Bulletin 1:1-5. (In Russian)