

ЛІТЕРАТУРА

1. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. ч. 1, С. 416 ; ч. 2, С. 712.
2. A.S.Patil, D.G.Wirth, Jr., J.L.Yeager, патент ФРГ № 2131941 (W.R.Grace Co.), 1970.
3. Слиякова И.Б., Денисова Т.И. Кремнийорганические адсорбенты: получение, свойства, применение. Киев: Наукова думка, 1988. С. 192.
4. Матковский А.К. Авторефер. дисс. ... канд. хим. наук. Киев, 1992.
5. Чуйко А.А., Павлик Г.Е., Будкевич Г.Б., Неймарк И.Е. А.с. СССР № 182719 (1966).
6. Zub Yu.L. and Parish R.V. //Stud. Surf. Sci. Catal. 1996. V.99 P.285-299.
7. Brunauer J.S., Emmet P.H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V.60. P.309.
8. Zub Yu.L., Kovaleva L.S., Zhmud B.V., Orlik S.N., Uzunov I., Simeonov D., Klisurski D., Teocharov L. //Proc.7th. Int. Symp. Heterog. Catal. Bourges, Bulgaria, 1991. Part 1. P.557-561.
9. Khatib I.S., Parish R.V. // J. Organometal. Chem. 1989. V.369.P.9-16.
10. Stechenko O.V., Zub Yu.L., Chuiko A.A., Parish R.V. // J. Mater. Chem. (in press).
11. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. С.216-369.
12. Комаров В.С., Дубицкая И.Б.. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника, 1981. С. 45-111.
13. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1988. С.121-207.

Р.О. Петріна, Є..М. Кісельов, В.П. Новіков, Х.І. Гаргай

ДУ "Львівська політехніка"

УДК 541.64

СТВОРЕННЯ МОНОДИСПЕРСНИХ ПОЛІМЕРНИХ МІКРОСФЕР, СУЧАСНІ МОЖЛИВОСТІ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО ДИЗАЙНУ НА ЇХ ОСНОВІ

В даний час спостерігається великий інтерес до створення функціональних матеріалів для біотехнології та медицини. Монодисперсні полімерні мікросфери мікронного розміру з різними функціональними групами на поверхні є цікавим об'єктом досліджень, оскільки можуть бути використані в різних сучасних технологіях, а саме для створення сучасних систем імунодіагностики [1], селективного розділення білкових сумішей [2] та направленої транспорту ліків [3]. Велике значення має структура їх поверхневого шару, його морфологія і функціональність. Тому створення нових полімерних носіїв, які б задовольняли практичні потреби вищевказаних напрямків, має велике значення.

Метою даної роботи є створення нових монодисперсних латексів з функціональними реакційноздатними групами на поверхні; вивчення процесу їх синтезу та механізму їх формування; розгляд адсорбції поверхнево-активних сполук на поверхні полістирольних мікросфер, характеристика адсорбції і наступне формування латексу; обговорення можливості молекулярного дизайну реакційноздатних макромолекул та зв'язку між синтезом, властивостями та функціональністю. В даній роботі наведено результати залежностей між природою, кількістю ПАР і реологічними характеристиками водних дисперсій, сформованих за їх участю.

Монодисперсні латекси отримано шляхом беземульгаторної полімеризації у водному середовищі. В якості мономеру було взято стирол, який очищали від стабілізатора подвійною перегонкою. Як ініціатор взято персульфат калію (ПК) марки «хч» без додаткової очистки. При цьому розмір частинок регулюється концентрацією мономеру і ініціатора. Полімеризація здійснювалась методом гомогенної нуклеації при 80°C і перемішуванні з частотою обертання мішалки від 200 до 500 об/хв. Концентрація персульфату калію змінювалась в межах 20,0-24,8 кмоль/л. Вибір об'ємного співвідношення мономер/водна фаза визначався умовами отримання стабільних в процесі синтезу суспензій. Концентрацію мономеру змінювали в

межах 0,545-1,200 моль/л. Середні розміри частинок, їх число і потенціал визначали за допомогою лазерних лічильників фірми “MALVERN” , “COLTER” та за даними електронної мікроскопії. Очистку латексів від залишків мономера здійснювали центрифугуванням при 4000 об/хв. Синтез латексів проводили на протязі 10 годин. Рецепти синтезу латексів наведені в табл. 1.

З отриманих результатів можна зробити висновок, що збільшення в певних межах концентрації мономера і ініціатора приводило до збільшення розміру частинок.

Монодисперсність латексів оцінювали за коефіцієнтом полідисперсності K_p як відношення середньочисельного діаметра частинок D_n до середньовагового D_w [4] , або за його зворотною величиною. Визначення монодисперсності беземульгаторних латексів показує, що K_p кінцевих дисперсій залежить від вихідної концентрації мономера C_m та концентрації ініціатора C_i .

Таблиця 1

Умови проведення полімеризації стиролу в суспензії при 80°C та характеристики одержаних дисперсій

N п/п	Концентрація стиролу, моль/л	концентрація ПК, моль/л 10^3	Коефіцієнт полідисперсності
1	0,545	20,0	0,32
2		22,5	0,38
3		24,8	0,42
4	0,980	20,0	0,64
5		22,5	0,68
6		24,8	0,71
7	1,089	20,0	0,88
8		22,5	0,92
9		24,8	0,99
10	1,200	20,0	0,70
11		22,5	0,75
12		24,8	0,85

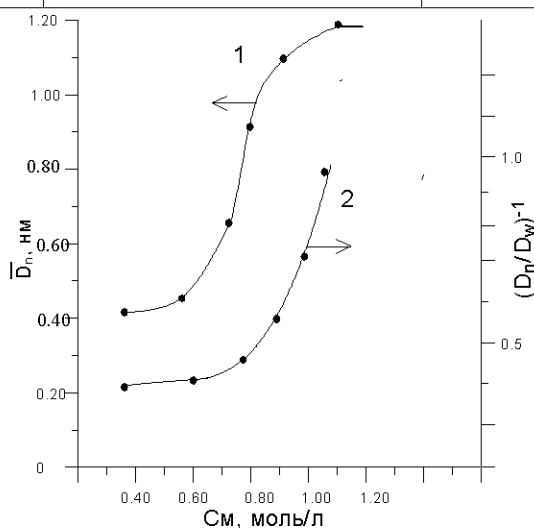


Рис. 1. Залежність середнього діаметру частинок (1) латексу і монодисперсності (2) від початкової концентрації мономера

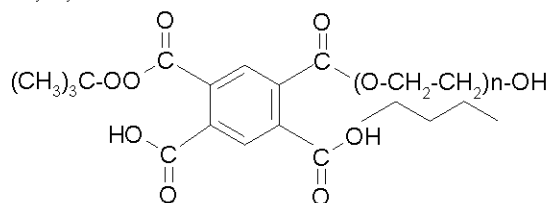
Молекулярна маса отриманих полімерів складала в середньому 100 тисяч, коефіцієнт розподілу за молекулярними масами коливається в межах 1,45-1,65. Введення великої кількості стиролу приводить до утворення коагуляту на стінках реактора і на мішалці в процесі синтезу. Збільшення концентрації персульфату калію більше 24,8 кмоль/л приводить до зменшення швидкості полімеризації.

Залежність монодисперсності латексів і середнього діаметру від початкової концентрації стиролу у водній фазі наведено на рис. 1.

Шляхом беземульгаторної полімеризації стиролу у воді отримано латексні системи, характерні високою монодисперсністю з K_N 0,99 і $D_{\text{П}}$ 0,5-1,2 мкм, стійкі в фізіологічних розчинах, частинки яких містять на поверхні сульфатні групи.

Наявність функціональних груп на поверхні мікросфер дозволяє проводити модифікацію поверхні частинок за рахунок радикальної полімеризації і полімер-аналогічних перетворень, як у водних, так і в органічних середовищах.

Нами в якості поверхнево-активних модифікаторів використано наступні структури з різною довжиною ланцюга $n=3, 9, 12$:



Створення мікросфер з поверхнею, модифікованою такими сполуками, дозволяє створити частинку структури *heart* – з легко модифікуючими групами. Структура таких сполук дозволяє легко регулювати гідрофобним ланцюгом (оксетиленовим) і задавати потрібну концентрацію функціональних груп, необхідних для подальших хімічних перетворень. Можна контролювати структуру отриманого поверхневого шару і забезпечувати як фізичну адсорбцію, так і ковалентнозв'язуючі біоспецифічні ліганди.

Вказана структура частинки дозволяє за рахунок зміни гідрофільного фрагменту змінювати гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні, а також забезпечувати групу, здатну до ковалентного зв'язування біоспецифічного ліганду на заданій відстані від поверхні.

Методом адсорбційного титрування латексів поверхнево-активними речовинами [5] визначаємо ступінь адсорбційної насиченості поверхні і будуємо ізотерму адсорбції ПАР. Для вимірювання поверхневого натягу застосовуємо метод відриву кільця. Розходження величин σ не повинні перевищувати 0,2 мН/м.

Будуємо криву залежності поверхневого натягу від кількості доданої ПАР. По точці перегину визначаємо витрату C ПАР при титруванні, що відповідає повній насиченості поверхні частинок і початку утворення міцел у водній фазі латексу.

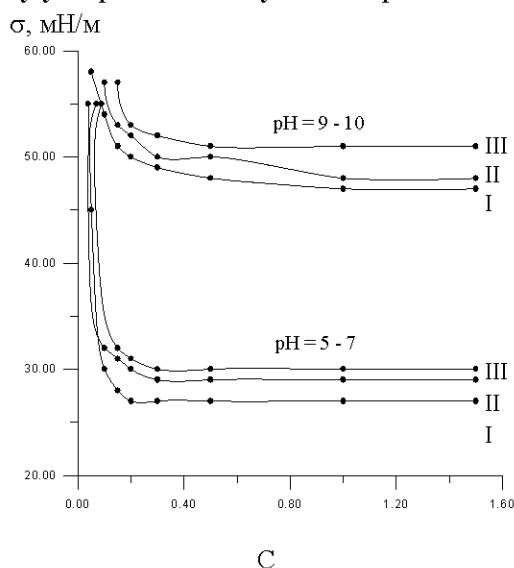


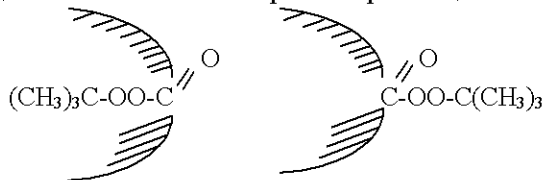
Рис. 2. Криві адсорбційного титрування полістирольного латексу при різних рН:

I - $n=3$, II - $n=9$, III - $n=12$

Виміри поверхневого натягу дали можливість відзначити підвищення σ по мірі адсорбції ПАР на частинках; момент адсорбційної рівноваги - по досягненню постійності

значень поверхневого натягу; і падіння σ в порівнянні до початкової немодифікованої частинки.

Володіючи поверхнево-активними властивостями, олігомерні перефіри розташовуються на міжфазній границі вода-олеофаза, забезпечуючи стабільність латексної системи. При цьому пероксидні угруповання також розташовуються на міжфазній границі чи поблизу неї. Характер розподілу цих угруповань між водневою та органічною фазою в значній мірі обумовлює можливість участі їх в перетвореннях, що проходять на міжфазній границі. Є декілька можливих варіантів розміщення перефірних фрагментів [6].



Для визначення загальної кількості перефірних фрагментів всередині, на поверхні латексних частинок, а також вмісту пероксидних груп в водній фазі користувалися комбінацією йодометричного і цериметричного методів.

Аналіз розподілу перефірних фрагментів в латексах показує, що у водній фазі перефірні фрагменти відсутні; олігофер розміщений на міжфазній границі таким чином, що всередині частинки міститься 30-40% пероксидних груп, а решту повернені у водну фазу.

Відомо [7], що взаємодія частинок між собою та середовищем істотно впливає на колоїдно-хімічні, реологічні характеристики й агрегативну стабільність колоїдних систем.

Нам відомо, що олігоперокси є ефективними ПАР, здатними знижувати поверхневий натяг водних розчинів і адсорбуватися на поверхні колоїдних частинок. Зручним методом, який дає змогу оцінити зміни, що відбуваються на поверхні частинок при функціоналізації або з часом, є вимірювання динамічної в'язкості дисперсії при малих швидкостях зсуву [8]. Динамічну в'язкість дисперсій вимірювали на ротаційному віскозиметрі "RHEOTEST 2.1".

Функціоналізація поверхні латексних частинок при формуванні дисперсій за участю ПАР характеризує появу чітко визначених екстремумів на кривих залежності в'язкість-напруга зсуву, а також зміщує напругу зсуву в бік менших їх значень.

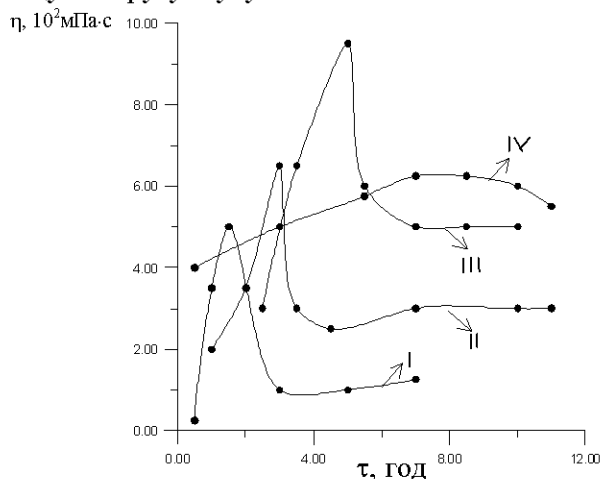


Рис. 3. Залежність динамічної в'язкості дисперсій, модифікованих ПАР з різною довжиною оксиетиленового фрагменту від довжини фрагменту (I-n=3, II-n=9, III-n=12, IV-без ПАР)

Збільшення концентрації ПАР у досліджуваному діапазоні приводить до монотонного зростання значень динамічної в'язкості дисперсій, визначених при однаковій напрузі зсуву. На динамічну в'язкість істотно впливає природа і кількість полярних функціональних груп у структурі ПАР. Із зростанням довжини ланцюга у структурі ПАР, сорбованої на поверхні латексної частинки, збільшується максимальна динамічна в'язкість дисперсії, а екстремуми залежності в'язкості від напруги зсуву при цьому зміщуються в бік більших значень останніх. Це пояснюється появою додаткового стеричного бар'єру, що ускладнює зближення частинок, адсорбційний шар яких містить ПАР з оксиетиленовими фрагментами.

Таким чином, шляхом беземулгаторної полімеризації отримано монодисперсні полістирольні латекси, які є добрими модельними системами завдяки їх стійкості, високій монодисперсності, зміні розміру частинок і легкості отримання. Методом адсорбційного титрування поверхні модифіковано ПАР – олігомерними пероксидами. При використанні для формування дисперсій в області малих напруг зсуву і їх стабілізації олігопероксидів забезпечує не тільки наявність локалізованих у міжфазних адсорбційних шарах (МАШ) реакціоздатних пероксидних та інших функціональних фрагментів, а й можливість регулювання реології і стабільності полімерних колоїдних систем. Проведення досліджень в цій галузі є доцільним, оскільки відкриває нові можливості в дизайні поверхні полімерних мікросфер.

РЕЗЮМЕ

Розглянуто створення нових монодисперсних латексів з функціональними реакціоздатними групами на поверхні, модифіковано їх поверхнево-активними сполуками – олігомерними перефірами. Вивчено особливості процесу їх синтезу та механізму їх формування, обговорено можливості молекулярного дизайну макромолекул та зв'язку між синтезом, властивостями та функціональністю.

РЕЗЮМЕ

Рассмотрено создание новых монодисперсных латексов с функциональными реакционноспособными группами на поверхности, модифицировано их поверхностно-активными соединениями – олигомерными перефирами. Изучено особенности процесса их синтеза и механизма их формирования, обсуждено возможности молекулярного дизайна макромолекул и связи между синтезом, свойствами и функциональностью.

SUMMARY

A possibility of created new monodispersible latexes with functional reactioncapable by groups on a surface, is modified by their surface - active connections – oligomer peresters. Features of features of process of their synthesis and mechanism of their creation are investigated, is discussed possibilities of molecular design macromolecules and connection between synthesis, properties and functionality

ЛІТЕРАТУРА

1. Klein F., Bronsveld W., Norde W., Van Romunde L.K.J. and Singer J.M. A modified latex-fixation test for the detection of rheumatic factors // J. Chem. Pathol. 1979. V.32. P.90-92.
2. Chaiken I.M., Shai Y., Fassina G. And Calicetti P. Current development of analytical affinity chromatography: design and biotechnological uses of molecular recognition surfaces // Macromol. Chem. Macromol. Symp. 1988. V.17. P.269-280.
3. Ває У.Н., Окано Т. And Kim S.W. Temperature dependence of swelling of crosslinked poly (N,N-alkyl substituted acrylamides) in water // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1990. V.28. P.923-936.
4. Воюцкий С.С., Панич Р.В. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. М.: Химия, 1974. С.15.
5. Нейман Р.Э., Киселева О.Г., Егоров А.К., Васильева Т.М. Коллоидная химия синтетических латексов Воронеж, 1984.С.154-159.
6. Федорова В.А., Дончак В.А., Тимофеевич Н.Т., Грицкова И.А., Каданцев А.И. Количественное определение перефирных группировок в монодисперсных полистирольных латексах // Высокомолекулярные соединения. 1988. т.XXX. С.1780-1782.
7. Измайлова В.Н., Янпольская Г.П., Туловская З.Д. и др. Структурно-механический фактор устойчивости эмульсий. Состояние и задачи исследований // Успехи коллоид. химии. 1987. т.4. С. 147-154.
8. О.С.Заїченко, С.А.Воронов, Н.М.Букартик, Н.С.Мітіна, О.М.Шевчук. Реологічна оцінка міжфазних адсорбційних шарів у водних алкідних дисперсіях, стабілізованих поверхнево-активними олігопероксидами // Доп. НАН України. 1997, N7. С.146-151.