

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «ИНСТИТУТ
КАТАЛИЗА ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи

САНЬКОВА Наталья Николаевна

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И МОДИФИКАЦИИ
ДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРО- И НАНОСТРУКТУР НА
ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА, ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И
ПОЛИДИВИНИЛБЕНЗОЛА

1.4.4 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н. Пархомчук Екатерина Васильевна

Новосибирск – 2022

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1 Перспективы полимерных микросфер в промышленности	11
1.2 Применение полимерных микросфер для иммуноанализа	12
1.2.1 Сущность мультиплексного иммуноанализа	12
1.2.2 Состояние и перспективы мультиплексного иммуноанализа	14
1.2.3 Дизайн частиц-носителей для мультиплексного иммуноанализа	15
1.3 Применение полимерных микросфер для создания обратных опалов на основе TiO_2 ..	16
1.4 Методы синтеза полимерных частиц	18
1.5 Методы синтеза полимерно-магнитных частиц	20
1.6 Физико-химические основы получения полимерных коллоидов в органических средах	22
1.6.1 Устойчивость полимерных частиц в органических средах	22
1.6.2 Вязкоэластичные свойства полимерных частиц	26
1.6.3 Гомо- и гетерокоагуляция и роль стерических стабилизаторов в этом процессе	28
1.6.4 Синтез частиц несферической морфологии	31
1.7 Заключение	34
Глава 2. Экспериментальная часть	36
2.1 Используемые реактивы	36
2.2 Оборудование для синтеза частиц	37
2.3 Синтез полимерных микросфер	38
2.3.1 Дисперсионная полимеризация	38
2.3.2 Синтез частиц основанный на испарении растворителя	39
2.3.3 Методика получения частиц методом микрофазового разделения	39
2.3.4 Осадительная полимеризация	40
2.3.5 Метод двухстадийного набухания	40
2.3.6 Эмульсионная полимеризация	41
2.4 Методика введения магнитных частиц в полимерные микросферы	43
2.4.1 Методика затравочной полимеризации	43
2.5 Методика введения красителей в полимерные микросферы	44
2.6 Набухание полистирольных частиц раствором олеата железа (III)	44
2.7 Синтез темплатного TiO_2	46
2.8 Характеризация образцов	47
2.8.1 Определение размера и морфологии частиц	47
2.8.2 Обработка снимков микроскопии с помощью методов глубокого машинного обучения	48

2.8.3 Методика оценки выхода продукта	49
2.8.4 Методика определения содержания остаточной гель-фракции.....	49
2.8.5 Получение кинетических кривых роста частиц полистирола.....	50
2.8.6 Методика проведения термического анализа	50
2.8.7 Испытания образцов ПМЧ в условиях планарного иммуноанализа.....	51
2.8.8 Характеризация материалов на основе оксидов железа	51
2.8.9 Характеризация образцов макропористого диоксида титана	52
2.8.10 Условия проведения фотокаталитических испытаний	53
Обсуждение результатов	55
Глава 3. Исследование механизма формирования полимерных частиц	55
3.1 Дисперсионная полимеризация стирола в отсутствии кросс-мономера или при его небольших количествах в реакционной смеси	55
3.1.1 Воспроизводимость размера и морфологии в дисперсионной полимеризации.....	55
3.1.2 Рост частиц в присутствии ПВП стабилизаторов в среде этанола/2-этоксиэтанола ...	61
3.1.3 Рост частиц в присутствии ПВП стабилизаторов в среде бутанола-1	66
3.1.4 Влияние стабилизаторов на выход продукта.....	68
3.1.5 Рост частиц в присутствии ГПЦ, ПАК и ПВС.....	70
3.1.6 Обсуждение механизмов коагуляции и их влияние на скорость роста частиц.....	74
3.1.7 Исследование роста слабосшитых ПС частиц.....	78
3.2 Исследование влияния условий синтеза на процесс формирования микрогелей методом дисперсионной полимеризации	82
3.3 Синтез частиц несферической морфологии.....	91
3.4 Заключение к главе 3.....	100
Глава 4. Разработка методик синтеза монодисперсных частиц методом осадительной полимеризации и методом двухстадийного набухания.....	101
4.1 Осадительная полимеризация	101
4.2 Получение полимерных частиц методом двухстадийного набухания.....	107
4.3 Заключение к главе 4.....	116
Глава 5. Создание композитных систем: полимерно-магнитных частиц и флуоресцентных полимерно-магнитных частиц.....	117
5.1 Получение композитных частиц методом набухания в растворе олеата железа (III) ..	117
5.2 Синтез и исследование флуоресцентных полимерно-магнитных частиц.....	123
5.3 Заключение к главе 5.....	133
Глава 6. Применение полимерных микросфер в качестве темплата для синтеза структурированного фотокатализатора на основе TiO ₂	134
6.1 Эмульсионная полимеризация стирола и метилметакрилата	134
6.2 Синтез и исследование макропористого диоксида титана для процессов фотокаталитического окисления.....	138

6.3 Заключение к главе 6.....	148
Заключение.....	149
Список сокращений и условных обозначений	151
Список литературы.....	153
Приложение А.....	177
Приложение Б	178
Приложение В.....	180
Приложение Г	183
Приложение Д.....	184
Приложение Е	185
Приложение Ж.....	186
Приложение И.....	189
Приложение К.....	190
Приложение Л.....	191
Приложение М.....	192
Приложение Н.....	197
Приложение П.....	200
Приложение Р	203
Приложение С	204
Приложение Т	205
Приложение У.....	206
Приложение Ф	207
Приложение Х.....	210
Приложение Ц.....	211
Приложение Ш.....	212
Приложение Щ.....	214
Приложение Э.....	216
Приложение Ю	217

Введение

Актуальность темы исследования связана с необходимостью развития фундаментальных знаний по закономерностям формирования дисперсных полимерных микро- и наноструктур в условиях дисперсионной и осадительной полимеризации. Эти знания необходимы для эффективного дизайна частиц различной морфологии и текстуры, которые позволят создавать практически востребованные композитные частицы путем введения магнитных или других наночастиц в полимерную структуру, варьировать количества красителей или иных функциональных добавок в их составе. Дисперсные полимерные микро- и наноструктуры с различными физико-химическими свойствами востребованы для решения большого числа диагностических, биотехнологических задач, создания новых эффективных катализаторов и адсорбентов, решения вопросов охраны окружающей среды. Для многих биомедицинских приложений полимерные частицы должны обладать заданной пористостью, определенными магнитными и оптическими характеристиками.

Методы получения полимерных частиц с заданными свойствами продолжают бурно развиваться, а дизайн частиц с заданной формой и размером остается актуальной научной и практической задачей.

Порядка 5-10% от всей производимой в мире полимерной продукции приходится на полимерные дисперсии. Развитие медицины и биотехнологии привело к увеличению спроса на мультиплексный анализ на основе полимерных частиц, идея которого состоит в возможности одновременной регистрации сотен и даже тысяч различных аналитов внутри одного образца.

Степень разработанности темы исследования

Методы осадительной, дисперсионной и эмульсионной полимеризации (ОП, ДП и ЭП) активно развиваются с 1970-х годов по настоящее время. За это время получено множество экспериментальных данных об условиях формирования частиц заданного размера. Были найдены эффективные стерические стабилизаторы и оптимальные растворители для различных систем мономер-стабилизатор-инициатор. В последние 10-20 лет появление новых областей применения полимерных микроструктур, например, мультиплексного иммуноанализа, создание гидрофобных покрытий, носителей для катализаторов и культивирования клеток, потребовали развития методик, сочетающих указанные выше методы с методами затравочной полимеризации, методами набухания, микрофазового разделения, «коллоидного слияния» с целью создания частиц

несферической морфологии и получения полимерных структур, обладающих требуемыми свойствами.

Описание механизмов дисперсионной и осадительной полимеризации практически не изменялось с 90-х годов несмотря на то, что многие авторы не раз отмечали, что существующий механизм не описывает кинетику роста частиц, появление частиц несферической морфологии, а также не объясняет плохую воспроизводимость размера в ДП и ОП по сравнению с методом ЭП.

С другой стороны, получение моодисперсных полимерных микросфер с заданными свойствами критически важно для дальнейшего модифицирования материала магнитными наночастицами и применения их в иммуноанализе. В настоящее время для получения полимерно-магнитных частиц широко используется метод введения магнитных наночастиц в полимерные микросферы на стадии синтеза последних. Однако данный метод приводит к широкому распределению частиц по размерам, особенно в области размеров более 0,5 мкм, или/и низкому содержанию магнитной фазы. Поэтому перспективным направлением является развитие метода введения магнитных наночастиц в готовые моодисперсные полимерные микросферы, полученные различными методами: дисперсионной полимеризацией, осадительной полимеризацией, методом двухстадийного набухания.

Помимо биомедицинского направления, полимерные микросферы предоставляют определенные преимущества при использовании их в качестве темплатов для формирования структурированной системы пор различных материалов, например катализаторов, фотокатализаторов и сорбентов. Среди материалов, имеющих регулярную структуру макропор с размером порядка длины волны видимого света, сформированных путем темплатного синтеза, свойства фотокатализаторов в настоящее время практически не изучены.

Цель работы состоит в разработке методов синтеза дисперсных полимерных структур на основе полистирола, полиметилметакрилата, полидивинилбензола с заданными характеристиками (размер, форма) для применения их в иммуноанализе и в приготовлении макропористых катализаторов.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Провести систематическое исследование кинетики роста частиц в процессе дисперсионной полимеризации для уточнения механизма коагуляции и выяснения причин формирования частиц несферической морфологии;

2. Исследовать подходы к получению моодисперсных микроструктур с характерным размером более 0,5 мкм на основе полистирола/полидивинилбензола,

полиметилметакрилата/полиэтиленгликольдиметакрилата, полидивинилбензола в процессах дисперсионной, осадительной полимеризации и в методе двухстадийного набухания;

3. Разработать методы синтеза монодисперсных композитных полимерных частиц и флуоресцентных полимерно-магнитных частиц для использования в иммуноанализе;

4. Исследовать влияние свойств полимерных микросфер на фотокаталитическую активность диоксида титана, полученного темплатным способом.

Научная новизна

1. Исследовано влияние стерических стабилизаторов различного химического состава (ПВП, ГПЦ, ПВС, ПАК), а также влияние молекулярной массы стабилизатора ПВП (10 000, 40 000, 360 000 г/моль) на скорость роста полимерных частиц и механизм их коагуляции в процессе дисперсионной полимеризации. Впервые использованы методы глубокого машинного обучения для распознавания полимерных частиц на снимках оптической и растровой электронной микроскопии;

2. Показана роль коагуляции в формировании ПС частиц несферической морфологии в дисперсионной полимеризации;

3. Разработаны оригинальные методики получения монодисперсных микрогелей и частиц несферической морфологии на основе ПС-ПДВБ и ПММА-ПЭГДМА;

4. Разработаны оригинальные методики получения флуоресцентных полимерно-магнитных частиц;

5. Сформулированы требования к свойствам полимерных частиц, пригодных для введения магнитных наночастиц и спектрального кодирования флуоресцентными красителями;

6. Выявлен эффект стабилизации размера частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при термическом воздействии (500°C) на композит, состоящий из полистирольных микросфер и олеата Fe (III);

7. Показано влияние химического состава полимерных частиц на физико-химические и фотокаталитические свойства диоксида титана, полученного темплатным методом.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные кинетические кривые роста частиц с различными стерическими стабилизаторами могут быть использованы для проверки применимости теоретических моделей, описывающих дисперсионную полимеризацию. Полученные экспериментальные данные позволили выявить существенный вклад коагуляции на рост монодисперсных микросфер и формирование частиц несферической морфологии в процессе ДП.

В настоящей работе были предприняты попытки оценить перспективность и возможности модификации полимерных частиц, полученных различными методами (ДП, ОП, методы набухания), магнитной фазой и флуоресцентными красителями в различных соотношениях. Разработана методика модификации полимерных частиц магнитными наночастицами и флуоресцентными красителями, проведен успешный синтез экспериментальных образцов. Предложены и реализованы методики получения монодисперсных частиц на основе ПС, ПММА и ПДВБ. Получены и исследованы продукты термической обработки композитов, состоящих из полимерных микросфер и диоксида титана, а также полимерных микросфер и оксидов железа.

Методология исследования включала в себя определение среднего размера и морфологии частиц методами ДРС, оптической и сканирующей электронной микроскопии (РЭМ), а также последующую обработку полученных изображений в программе ImageJ или/и с помощью методов глубокого машинного обучения. Синтез образцов полимерных частиц проводился методами дисперсионной, осадительной, эмульсионной полимеризаций и методом двухстадийного набухания. Синтез образцов оксидов железа проводился путем термической обработки композитных полимерных частиц, а синтез диоксида титана проводился темплатным методом с использованием полимерных частиц в качестве темплата. Для описания характеристик полученных материалов использовался набор **методов**, включающий: РЭМ, просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), термический анализ, экстрагирование в аппарате Сокслета, гравиметрический анализ, рентгенофазовый анализ (РФА), гель-хроматографию, низкотемпературную адсорбцию азота. Испытания образцов полимерно-магнитных частиц проводились в условиях планарного иммуноанализа. Фотокаталитические испытания образцов TiO_2 проводились в тестовой реакции окисления паров ацетона в проточной установке под действием видимого излучения.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Данные по исследованию влияния природы, количества и молекулярной массы стерического стабилизатора на кинетику роста частиц в процессе дисперсионной полимеризации, в том числе, полученные с использованием результатов анализа снимков микроскопии методом глубокого машинного обучения.
2. Влияние механизма коагуляции частиц на формирование частиц несферической морфологии в процессе дисперсионной полимеризации.
3. Метод получения спектрально-кодированных полимерно-магнитных частиц.
4. Данные по исследованию дисперсности и распределения по размерам частиц на основе стирола/дивинилбензола, метилметакрилата/этиленгликольдиметакрилата,

полученных методом дисперсионной полимеризации, в том числе, полученные с использованием результатов анализа снимков микроскопии методом глубокого машинного обучения.

5. Методики синтеза полимерных частиц сферической и несферической морфологии, при которых частицы формируются фазовым разделением многокомпонентной полимерно-олигомерной смеси.

6. Методика получения композитов на основе олеата железа (III) и полимерных частиц, а также установленный стабилизирующий эффект полимерных частиц на размер и фазовый состав оксидов железа при термическом воздействии на композит состава: полистирольные микросферы/олеат Fe (III).

7. Установленные корреляции между химическим составом инициатора в полимерных частицах и фотокаталитическими свойствами диоксида титана, полученного темплатным методом.

Личное участие автора являлось основополагающим на всех этапах работы и состояло в поиске, изучении и анализе литературных данных, в постановке экспериментов и проведении исследований, в разработке экспериментальных и теоретических подходов при выполнении экспериментов и обобщении полученных результатов. Постановка цели и задач диссертационной работы проводилась совместно с научным руководителем. Синтез порядка 400 образцов полимерных и композитных материалов соискатель проводил самостоятельно. Характеризация полученных образцов физико-химическими методами выполнялась автором, а также сотрудниками Института катализа им. Г.К. Борескова, Института химии твердого тела и механохимии и Новосибирского Государственного Университета. Испытания образцов полимерно-магнитных частиц в условиях планарного иммуноанализа проводились на базе компании «Айвок» и НИЦЭМ им. Н.Ф. Гамалеи (г. Москва), испытание фотокатализаторов проводилось в НТК по исследованиям в области фото- и электрокатализа ИК СО РАН. Подготовка материалов к публикации проводилась совместно с соавторами.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность представленных результатов основывается на использовании современного оборудования и стандартизованных процедур для характеристики материалов. Полученные экспериментальные данные воспроизводятся и согласуются с литературными данными.

Результаты исследований опубликованы в 7 статьях в научных журналах, входящих в международные базы научного цитирования Web of Science и/или Scopus и 1 статье индексируемой в РИНЦ. По материалам конференций опубликовано 7 тезисов

докладов. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на международных конференциях: 6-ом азиатском симпозиуме по эмульсионной полимеризации и функциональным полимерным микросферам (Фукуи, Япония, 2018), 16-ом международном полимерном симпозиуме в г. Байройт (Байройт, Германия, 2019), 20-ой международной золь-гель конференции (Россия, Санкт-Петербург, 2019), 6-ой международной школе-конференции по катализу для молодых ученых «Каталитический дизайн: от исследований на молекулярном уровне к практической реализации» (Россия, Новосибирск, 2021), международной Российско-Японской конференции «Передовые материалы – 2016: синтез, обработка и свойства наноструктур» (Россия, Новосибирск, 2016), 3-ей международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов» (Россия, Новосибирск, 2017).

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 176 страницах основного текста и 41 странице приложений, содержит 82 рисунка и 17 таблиц, список литературы содержит 277 источников. Работа состоит из шести глав, введения, заключения, списка литературы и приложений.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Пархомчук Екатерине Васильевне, а также за помощь в проведении экспериментов и обсуждение полученных результатов: к.х.н. Семейкиной В.С., к.х.н. Селищеву Д.С., Попову В.А., к.х.н. Масленникову Д.В., Рудиной Н.А., Вывденко Д.А., Лузиной Е. В., к.х.н. Бабиной К.А., Шестаковой Д.О., к.х.н. Глазневой Т.С., к.х.н. Черепановой С.В., к.х.н. Сараеву А.А.; Шалаеву П.В. и Бондиной Е.В. за проведение испытаний образцов в условиях планарного иммуноанализа; к.х.н. Окуневу А.Г., к.х.н. Матвееву А.В. за автоматизацию подсчёта и определения размера частиц на снимках микроскопии; к.х.н. Политову А.А., к.ф.-м.н. Долгушину С.А., к.х.н. Кузнецову В.Л. за рецензирование подготовленной диссертации и полезные рекомендации.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Перспективы полимерных микросфер в промышленности

Размер рынка полимерных микросфер в 2015 году составлял 3,2 млрд. долларов, при этом доля Северной Америки в данной отрасли превалирует, составляя 45% рынка [1]. Стоит отметить, что оценка общего рынка микросфер осуществляется не только на основе микросфер, полученных из полимерных материалов, но также и из неорганических материалов (например, диоксида кремния) или различных композитов. В 2016 году размер рынка проточной цитометрии составлял 3,27 млрд. долларов, однако ожидается, что клиническая диагностика станет самым быстрорастущим сегментом на рынке к 2025 году. Рынок клинической диагностики определяется такими факторами, как увеличение спроса на экономически эффективные инструменты диагностики заболеваний и связанные с ними преимущества этих анализов при выявлении заболеваний. Поскольку мультиплексный анализ осуществляется с использованием полимерных микросфер, размер рынка полимерных микросфер для биотехнологических приложений также предсказуемо будет расти.

Прогнозируется также, что рынок полимерных микросфер будет расти не только за счет наборов для биотехнологических приложений, но и за счет других отраслей, в которых необходимы полимерные частицы (Рисунок 1).

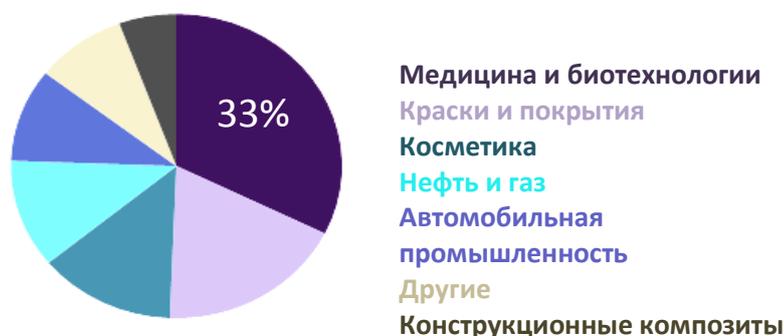


Рисунок 1 Рынок микросфер в различных областях применения по данным 2015 года [1]

В то же время в последние годы в литературе появились описания синтеза сложных многослойных многофункциональных частиц, а вместе с этим – и новых синтетических подходов, которые еще не применялись в промышленных масштабах [2],[3],[4]. Появляются все новые области применения композитных полимерных частиц: стабилизация, дестабилизация эмульсий и пен, катализ, сенсоры, оптические элементы, капсулы для доставки лекарств, гидрофобные покрытия, а разработка и синтез таких композитных частиц требует знаний в области физической химии дисперсных систем [5].

Одним из актуальных направлений научных исследований стал дизайн и синтез частиц несферической морфологии и частиц со сложной внутренней структурой [6].

Большой прорыв в синтетической химии полимеров в последние годы произошёл в связи с развитием методологии контролируемой радикальной полимеризации. Достоинствами контролируемой радикальной полимеризации (КРП) являются контроль топологии макромолекул, молекулярно-массового распределения (ММР), возможность синтеза привитых и блок-сополимеров на основе различных мономеров и широкие перспективы для осуществления макромолекулярного дизайна, в том числе получение композитных материалов с иерархической структурой [7]. В то же время, в ближайшие годы прогнозируется, что доля всех материалов, производимых методом КРП, не будет превышать 10% от общего числа полимеров, синтезируемых радикальной полимеризацией.

1.2 Применение полимерных микросфер для иммуноанализа

1.2.1 Сущность мультиплексного иммуноанализа

Иммуноанализ (ИФА) – это метод, который позволяет измерять присутствие или концентрацию макромолекул в растворе с использованием антител или антигенов. Иммунофлуоресцентный анализ – это биохимический тест с использованием в качестве носителей полимерных частиц, окрашенных флуоресцентными красителями. Мультиплексный анализ — это метод, позволяющий одновременно измерять наличие большого числа сложных молекул в одном биологическом образце за счет кодирования носителей или аналитов, в том числе, флуоресцентными красителями, и такой метод называют спектральным кодированием. Иммунофлуоресцентный мультиплексный анализ имеет несколько преимуществ, а именно, возможность одновременного обнаружения нескольких аналитов, широкий спектр применения (клиническая диагностика, геномика, протеомика, лекарственный мониторинг и др.), небольшой объем образца (порядка 10 мкл), высокая скорость регистрации, высокая точность и чувствительность. Сущность мультиплексного анализа с использованием полимерных частиц состоит в возможности измерения присутствия и/или концентрации нескольких макромолекул в растворе. Полимерные частицы могут кодироваться с помощью красителей, при этом с каждой частицей связан специфичный для регистрируемого аналита белок. Далее происходит реакция между аналитом и связанным со спектрально-кодированной частицей веществом (антитело, антиген, нуклеиновые кислоты, полисахариды). В режиме поштучного анализа полимерных частиц, с помощью одного лазера идентифицируют закодированную красителями микросферу (а значит, и связанное с ней специфичное вещество, чаще всего

белок), другим лазером регистрируют присутствие связанной с аналитом флуоресцентной метки.

На Рисунке 2А приведена графическая иллюстрация метода. Методы иммунофлуоресцентного анализа на основе полимерных частиц могут быть реализованы как в потоке жидкости, так и на плоскости. В последнем случае одним из способов закрепления частиц в плоскости является использование полимерно-магнитных частиц (ПМЧ). В этом случае магнитные свойства позволяют шарикам двигаться навстречу магнитному полю и располагаться в монослое на плоскости при приближении к магниту (Рисунок 2Б).



Рисунок 2 Схемы иммуноанализа: с использованием флуоресцентных частиц (А) и флуоресцентных магнитных частиц (Б) [8]

Спектральное кодирование – не единственный метод кодировки частиц, так, например, одним из первых методов мультиплексного анализа в 1970-е годы стал способ, суть которого состояла в использовании частиц разных размеров [9]. Код состоял из полистирольных (ПС) сферических частиц с размерами 5, 11 и 14 мкм. Эти частицы имели узкое распределение по размерам, и каждый размер был связан с соответствующим типом антигенов. Микросферы разного размера, связанные с соответствующими антигенами, были помещены в тестовый образец, где они были специфически связаны с соответствующими антителами, предварительно мечеными флуоресцентными красителями. Таким образом, зная размер сферы, можно определить и различить присутствие антител в образце. Однако, поскольку мультиплексный анализ было проще осуществить технически, варьируя количество и пропорцию флуоресцентных красителей в частицах, а не размеры частиц, именно спектральное кодирование получило бурное развитие и широкое распространение. Сегодня полимерные частицы для мультиплексного иммуноферментного анализа чаще всего кодируются с помощью органических красителей. Обнаружение аналитов с использованием методов, основанных на флуоресценции, состоит из двух основных этапов: (1) улавливание аналита на поверхности носителя-частицы и (2) визуализация результата с помощью флуоресцентной метки и спектрального кода.

1.2.2 Состояние и перспективы мультиплексного иммуноанализа

Мультиплексный иммуноанализ – мощный инструмент, который сегодня широко используется для фундаментальных и практически-ориентированных исследований в области биологии [10],[11], для тестирования новых лекарств *in vitro* [12], для диагностики заболеваний, в том числе рака [13], инфекционных заболеваний [14],[15] сердечно-сосудистых заболеваний [16] и т.д. Стоит отметить, что мультиплексный ИФА не может стать широко распространенным методом анализа заболеваний до тех пор, пока не будут решены аналитические проблемы с ним связанные, и не будут выполнены дальнейшие исследования, подтверждающие значительное улучшение клинических результатов. Основная проблема на сегодняшний день заключается в отсутствии систематических исследований с использованием мультиплексного ИФА на основе полимерных частиц, в основном получены фрагментарные данные в узких областях [16].

В настоящее время благодаря развитию и широкому распространению методов полимеризации можно получать полимерные частицы с высоким выходом и узким распределением частиц по размерам, а существующие методы введения красителей в предварительно полученные микросферы позволяют получить в промышленных масштабах до нескольких сотен различных типов полимерных частиц с различным количеством и соотношением флуоресцентных красителей (например, коммерчески доступная система мультиплексного анализа Luminex 200 от компании Merck (Millipore), совместимая с ПМЧ MagPlex, включает до 100 аналитов). На сегодняшний день в литературе сообщается о более чем нескольких тысячах различных спектральных кодов на основе полимерных частиц, а в долгосрочной перспективе можно будет получать десятки тысяч различных кодировок [17],[18].

Спектральное кодирование в современных системах мультиплексного анализа чаще всего осуществляется с помощью флуоресцентных органических красителей с молекулярной массой не более нескольких сотен г/моль. Однако большинство флуоресцентных органических красителей имеет низкие квантовые выходы, низкую стабильность в растворителях и склонность к фотообесцвечиванию, поэтому поиск новых стабильных флуорофоров – актуальная задача в этой области. Например, предлагается использовать квантовые точки, которые обеспечивают высокую фотостабильность, излучение в зависимости от размера, высокий квантовый выход и узкую полосу излучения, но по сравнению с органическими красителями квантовые точки содержат токсичные элементы, часто химически нестабильны, а производство квантовых точек недостаточно развито, что пока ограничивает их коммерческое использование [19]. Новые

и более широкие возможности для спектрального кодирования могут быть предоставлены новыми типами органических красителей, π -сопряженными олигомерами и полимерами, показывающими высокий квантовый выход, или апконвертирующими наночастицами, обладающими низкой цитотоксичностью и высокой фотостабильностью [20],[21].

1.2.3 Дизайн частиц-носителей для мультиплексного иммуноанализа

При проведении мультиплексного иммуноанализа к носителю предъявляется ряд требований. Носитель должен быть растворим в воде, что обеспечивается функционализацией полимерных частиц (карбоксильными группами, аминогруппами и др.), иметь относительно гладкую и однородную поверхность, обеспечивающую равную вероятность захвата биомолекул. В современных системах мультиплексного иммуноанализа наиболее подходящая форма носителя – сферическая, что в первую очередь связано с возможностью синтетических методов, которые осуществляются в промышленных масштабах. Важно использовать монодисперсные микросферы с узким распределением частиц по размерам ($KV = 1-5\%$), что необходимо для точной идентификации микросфер из разных популяций, кодированных различными концентрациями флуоресцентного красителя, поскольку интенсивность флуоресценции зависит от размера частиц. Интенсивность флуоресценции метки также зависит от площади поверхности частицы. По интенсивности флуоресценции метки можно оценить концентрацию аналита в образце, но только в том случае, если все микросферы имеют одинаковый размер. Что касается материала частиц, то чаще всего используют полистирольные и акрилатные латексы, в первую очередь из-за их низкой стоимости и широкой доступности. Также важными факторами являются низкая плотность (ρ (ПС) $\sim 1,1$ г/см³, ρ (ПММА) $\sim 1,2$ г/см³), высокий показатель преломления, оптическая прозрачность. Полимерные латексы можно достаточно просто функционализировать в промышленных масштабах, а их развитие исторически шло параллельно с развитием мультиплексного иммуноанализа. Недостатком полимерных частиц (например, на основе ПС) является их гидрофобность, что может привести к неспецифической адсорбции во время анализа даже после функционализации. Этот недостаток можно преодолеть путем использования композитных частиц, состоящих из полистирольного ядра и оболочки из диоксида кремния [22]. Кроме того, требуется развитие методов получения более безопасных для окружающей среды частиц-носителей и методов их переработки [23].

Для модификации полимерных частиц магнитной фазой (магнитными наночастицами или их предшественником) или/и красителями к свойствам полимерных

частиц предъявляются следующие требования: достаточно развитая площадь поверхности ($S_{\text{вст}} > 50 \text{ м}^2/\text{г}$) и стойкость к органическим растворителям[24].

Типичный диаметр ПС частиц, которые используются в методе мультиплексного анализа лежит в диапазоне 0,5-10 мкм. Подобные частицы в относительно больших масштабах можно получить методами радикальной гетерогенной полимеризации [25].

1.3 Применение полимерных микросфер для создания обратных опалов на основе TiO_2

Удаляемые темплаты - надмолекулярные структуры (поверхностно-активные вещества, полимеры) часто используются в сочетании с золь-гель синтезом для создания высокоструктурированных, иерархических или пористых материалов[26]. Их основная роль – формирование пористой структуры на микро - и наноуровнях. Высокоорганизованные наноструктуры с системой макропор, размер которых составляет $> 50 \text{ нм}$, полученные темплатным методом с использованием полимерных микросфер, в последние годы находят все больше областей применения, в том числе для создания макропористых носителей и катализаторов[27–29], сорбентов[30,31], электродов[32], материалов для электромагнитного экранирования[33,34] и культивирования клеток[35]. Поскольку одной из целей данной работы было создание морфологии обратных опалов на основе диоксида титана для фотокаталитических применений, дальнейшее обсуждение в этом разделе будет сфокусировано на развитии методов получения образцов TiO_2 с использованием полимерных частиц.

Темплатный метод позволяет получать материалы с задаваемой темплатом структурой, контролировать размер и удельный объем макропор. Макропористые оксиды широко применяются в катализе для уменьшения диффузионных ограничений [36]. Для малых молекул – загрязнителей воздуха – диффузионные ограничения незначительны, однако они начинают играть существенную роль при использовании фотокаталитических технологий для очистки воды, а также воздуха, от высокомолекулярных соединений, вирусов (характерные размеры 30-500 нм) и бактерий (1-10 мкм)[37].

Методы получения обратных опалов с использованием полимерных частиц в качестве темплатов достаточно хорошо разработаны [38],[26],[39], поскольку фотонные кристаллы представляют интерес, как для фундаментальных исследований, так и для различных практических применений, например, в качестве фотокатализаторов. Однако коэффициент усиления – отношение фотокаталитической активности TiO_2 со структурой обратного опала, содержащего небольшое количество дефектов, и нанокристаллического TiO_2 составляет около 1,6[40], что недостаточно для эффективного фотокатализатора, так

как собственная фотокаталитическая активность TiO_2 под видимым светом невелика. Кроме того, коэффициент усиления заметно снижается при наличии дефектов в структуре, которых не удастся избежать (Рисунок 3 А, Б) [41].

Большинство работ посвященных синтезу обратных опалов и макропористых материалов для фотокаталитических применений использует метод эмульсионной полимеризации для получения полимерных частиц. Однако чаще всего для получения темплата методом эмульсионной полимеризации используют серо-содержащие инициаторы, например персульфат калия или персульфат аммония [42–45]. При этом известно, что сульфатные группы от инициатора расположены в поверхностном слое полимерных частиц, полученных методом ЭП [46]. Тем не менее вопрос влияния химического состава поверхности полимерных частиц на фотокаталитические и физические свойства материалов, полученных темплатным методом, остается открытым.

Очевидно, что практически сложно реализовать полное удаление углерода с поверхности оксида, полученного темплатным методом. Но это также предполагает, что полимерные частицы могут выступать источником примесей других элементов, которые могут влиять, как в положительную, так и в отрицательную сторону, на фотокаталитическую активность полупроводника. Целевое использование темплата в качестве допирующего агента было реализовано в случае ПАВ. Так, группа исследователей получившая фотокатализатор, активный в реакции окисления под видимым излучением, приписывает активность азоту, источником которого в описываемом случае является порообразующий ПАВ – додециламмония хлорид (Рисунок 3 В) [47].

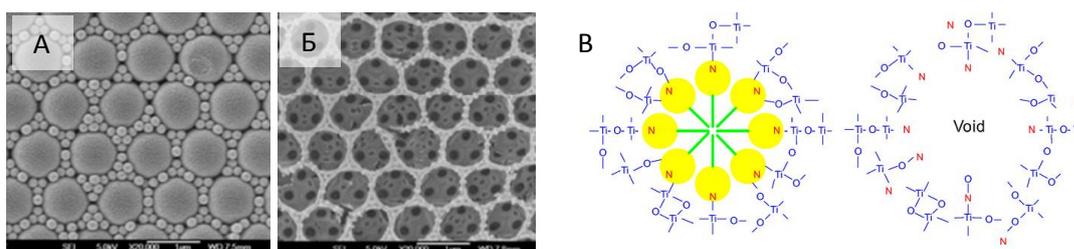


Рисунок 3 ПС частицы двух размеров (1000 и 170 нм) в форме двойных опалов (А) и структура двойных обратных опалов на основе TiO_2 [45] (Б); Схема допирования TiO_2 азотсодержащим порообразующим агентом [47] (В)

В других работах [48],[49] активность под видимым светом TiO_2 , полученного гидролизом его предшественников в присутствии тетрабутиламмония гидроксида, связывают с присутствием активной формы углерода. В исследованиях структурированного TiO_2 [50], [51], полученного темплатным методом, также отмечают,

что углерод в диоксиде титана улучшает перенос электронов и увеличивает поглощение видимого света. Кроме того, углерод может добавлять дефекты в структуру TiO_2 , выступая в качестве восстановителя [52]. В связи с активными поисками фотокатализатора, чувствительного к видимому излучению, появились различные методы синтеза TiO_2 , легированного несколькими неметаллами – C, N, S, F, B или металлами и неметаллами [53].

1.4 Методы синтеза полимерных частиц

Развитие гетерофазных методов полимеризации тесно связано с историей получения синтетических латексов. Традиционно латексом называли стабильную эмульсию полимерных частиц в водной среде, которая встречается более чем в 2000 видах растений [54]. Современное определение охватывает частицы не только в водных средах. Согласно определению ИЮПАК, латекс – это коллоидная дисперсия полимерных частиц в жидкости [55]. Основными методами получения дисперсных полимерных микро- и наноструктур на сегодняшний день являются:

Эмульсионная полимеризация (ЭП) – тип полимеризации, в которой мономер(ы), инициатор, дисперсионная среда изначально составляют неомогенную систему, в результате получают частицы коллоидных размеров, содержащие образованный полимер. В случае миниэмульсионной полимеризации процесс происходит в каплях мономерной эмульсии [55].

Дисперсионная полимеризация (ДП) – это тип осадительной полимеризации, при которой мономер(ы), инициатор(ы) и стабилизатор(ы) растворены в дисперсионной среде, образуя первоначально гомогенную систему, результатом которой является образование полимерных частиц [55].

Осадительная полимеризация (ОП) – тип полимеризации, в которой мономер(ы), инициатор(ы) и стабилизатор(ы) образуют первоначально гомогенную систему, которая не является растворителем для образующегося полимера выше какой-то критической массы полимера [55].

Методы набухания – диспергирование заранее приготовленной суспензии микросфер в эмульсии мономера со стадией набухания частиц и последующей полимеризацией набухших частиц [56].

Методы микрофазового разделения – это резкая потеря подвижности компонентов системы при достижении точки гелеобразования или стеклования системы, приводящая к практически полной остановке процессов фазового разделения и фиксации термодинамически неравновесных структур [57].

В некоторых литературных источниках [58] также приводятся дополнительные замечания к приведенным выше определениям, так, например в ЭП инициатор обычно хорошо растворим в дисперсионной среде и плохо растворим в мономере. В ОП, как правило, мало стабилизатора или же он отсутствует, при этом основное местоположение активных радикалов – гомогенная среда, а не частицы, как в ДП.

Описание различных вариаций методов гетерогенной полимеризации в растворах для получения частиц в диапазоне 0,5-10 мкм (границы условны) изначально было больше представлено в патентах, а не научной литературе, отчасти из-за большого промышленного спроса на частицы в указанном диапазоне. Метод и его вариации были запатентованы в 60-70-е годы. В 1973 году К. Е. Дж. Барретт резюмировал теоретические основы метода и экспериментальные данные в книге: «Дисперсионная полимеризация в органических средах» [59]. В 1980-2000-е годы в научной среде большое внимание уделялось поиску экспериментальных условий, в которых получают монодисперсные полимерные микросферы в диапазоне 1-15 мкм: варьировали температуру, тип используемого в ДП инициатора, стабилизатора, мономера и их соотношение [60–62],[63]. Чуть позже стали получать частицы с различной пористостью, для чего чаще всего изменяли количество кросс-мономера по отношению к основному мономеру в присутствии «хорошего» растворителя для мономера [64],[65]. Эмпирический поиск условий для проведения гетерогенной полимеризации и сегодня широко практикуется, поскольку для каждого типа реактора необходимо экспериментально подбирать условия получения частиц с узким распределением по размерам, а получение монодисперсных частиц с заданными свойствами еще долго будет оставаться актуальной задачей. Была также отмечена плохая воспроизводимость ДП и ОП [66],[67] из-за сложного механизма образования и роста частиц (Рисунок 4).

В 70-80 годы Дж. Угельстадом был предложен метод набухания [68], суть которого заключается в том, что сначала легко контролируемым и масштабируемым методом гетерогенной полимеризации получают частицы относительно небольшого размера, после чего добавляют мономер, эмульгатор, инициатор и набухающий агент и получают миниэмульсию. Частицы набухают в растворителе, увеличиваясь в диаметре в несколько раз. Таким методом можно также получить частицы порядка нескольких микрометров, используя частицы-ядра со средним размером от нескольких сотен нанометров, однако этот способ более трудоемок, а приготовление частиц сопряжено с низкими выходами. Позже М. Окубо создал методику охлаждения в комплексе с динамическим набуханием для уменьшения диффузии мономера в среду, чтобы избежать образования полых сфер

[69]. Сегодня методы набухания, ЭП, ДП и ОП дополняют друг друга, например для получения различных композитных частиц [70],[71].

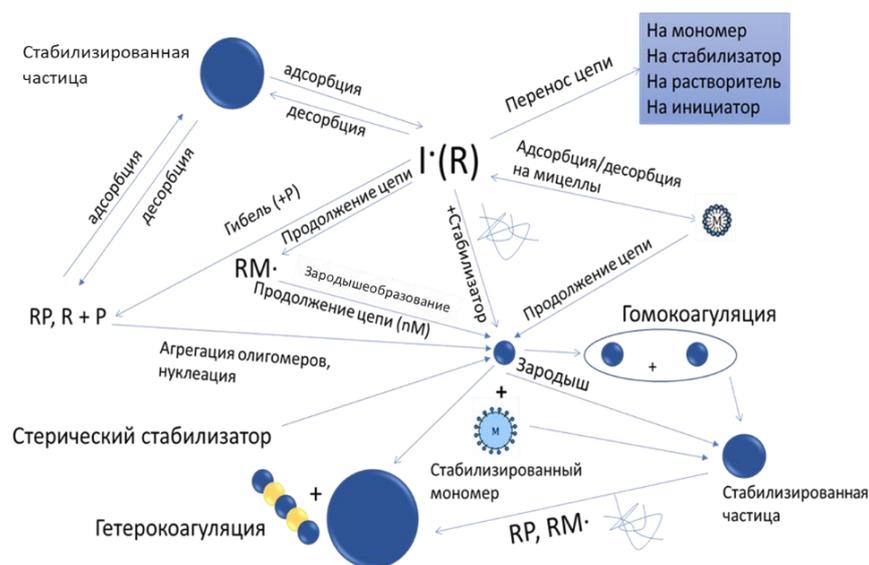


Рисунок 4 Схема механизма радикальной гетерогенной полимеризации [59]

Альтернативным методом получения полимерных частиц различной морфологии в последние несколько лет стала капельная микрофлюидика[4],[72], потенциал которой сейчас активно изучается, однако производительность данного метода пока намного ниже методов гетерогенной радикальной полимеризации и поэтому именно последний метод по-прежнему является основным в создании полимерных частиц и композитных материалов на их основе, которые смогут получить промышленное применение.

1.5 Методы синтеза полимерно-магнитных частиц

Наночастицы оксидов железа широко используются в биотехнологических и медицинских приложениях из-за простоты получения, низкой стоимости, устойчивости к окислению, относительно низкой токсичности, возможности простой модификации поверхности и возможности варьирования магнитных свойств. Магнитные частицы в составе полимерных частиц дают возможность автоматизации и простоты разделения частиц в сложносоставных суспензиях [73]. В иммунофлуоресцентном анализе полимерные магнитные частицы используются в основном из-за возможности реализации анализа частиц на плоскости (например, микроскопией), но простота разделения, повышение чувствительности и специфичности анализа также рассматриваются как положительные факторы [74].

Ниже дано краткое описание основных методов получения монодисперсных полимерных частиц, а также преимущества и недостатки этих методов.

1. Метод введения предшественников оксидов железа в готовые полимерные частицы с дальнейшим химическим превращением предшественника в магнитную фазу. Метод основан на термолизе и окислительно-восстановительных превращениях предшественника магнитных фаз оксида железа в составе структуры предварительно полученной полимерной частицы. Данный метод гарантирует получение монодисперсных частиц, но предъявляет высокие требования к химическому составу самой полимерной частицы и, чаще всего, ее стабильности при нагревании [24].

2. Введение магнитных наночастиц в полимерные частицы на стадии синтеза ПМЧ в одну стадию. Данный метод самый простой в реализации, однако он приводит к широкому распределению частиц по размерам или низкой нагрузке магнитной фазой полимерно-магнитного композита, что делает его неприемлемым для иммуноанализа с использованием ПМЧ, где требуется монодисперсный продукт.

3. Набухание полимерных частиц в «хорошем» растворителе с введением в структуру магнитных наночастиц. Подобная процедура осуществляется с использованием предварительно полученных монодисперсных частиц, которые набухают в хорошем растворителе, в результате чего размер пор в набухшем состоянии оказывается достаточным для проникновения магнитных наночастиц. После набухания полимерная частица сжимается, а магнитная фаза оказывается заключенной в структуру полимерной частицы. Для реализации такой методики наиболее перспективным полимерным носителем могут быть микрогели.

4. Осаждение магнитных наночастиц на высокопористой частице. Для осуществления этого метода предъявляют высокие требования к полимерной частице по текстурным характеристикам и прочности. Тем не менее, такой метод, по-видимому, широко применяется для коммерчески доступных частиц, представленных на мировом рынке. Суть метода состоит в осаждении готовых магнитных наночастиц или их предшественника в высокопористой полимерной частице с последующим нанесением защитного слоя для предотвращения десорбции магнитной фазы.

В литературе есть несколько обширных обзоров по теме полимерных магнитных сфер [75],[8],[76], а различные способы введения магнитного компонента описаны в многочисленных статьях и патентах [77],[78]. Наиболее распространены частицы типа ядро-оболочка или шарики с равномерным распределением магнитных частиц в материале [70]. Одним из самых перспективных, но малоизученных способов получения ПМЧ является синтез микрогелей методом дисперсионной полимеризации с последующим введением наночастиц магнетита[79]. Если полученные суспензии наполненных магнитной фазой полимерных структур содержат большое количество

($\geq 30\%$) ненаполненных частиц полимерной дисперсии и/или большое количество свободной магнитной фазы, то такие системы считаются малопригодными вследствие сложности и дороговизны их разделения на фракции и очистки фракций ПМЧ [80].

1.6 Физико-химические основы получения полимерных коллоидов в органических средах

1.6.1 Устойчивость полимерных частиц в органических средах

Устойчивость коллоидных систем зависит от ряда факторов: электрокинетического потенциала, размера и химического состава поверхности частиц, состава растворителя, вязкости и др., вклад каждого из которых определяется параметрами системы. Электростатические силы в водной среде, как правило, не являются ответственными за стабильность коллоидной системы в органической фазе [59]. У воды значение ϵ при 50°C около 70, а у спирта – около 21 при той же температуре [81]. Поведение электростатически стабилизированных частиц, процессы гомо- и гетерокоагуляции в коллоидных системах можно описать с помощью модели ДЛВО (Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау, Э. Дж. У. Вервей и Дж. Т. Г. Овербек) [82],[83], которая определяет коллоидную устойчивость путем расчета энергии парного взаимодействия частиц. Стабильность частиц зависит не только от размера, но и от функциональных групп на поверхности. Например, карбоксилирование поверхности приводит к стабилизации частиц посредством электростатического отталкивания (при этом рН должен быть > 5 , чтобы предотвратить протонирование карбоксильных групп)[84].

Энергия взаимодействия незаряженных частиц, стабилизированных полимерными/олигомерными цепями, растворимыми в среде, более сложна, а некоторые параметры для описания таких систем довольно трудно получить [85], и именно поэтому сегодня большая часть экспериментальных и теоретических работ, затрагивающих фундаментальные основы стабилизации коллоидных систем, выполняется с заряженными частицами [86–88].

Причина стабилизации в органических средах – стерическая, связанная с возникновением сил, возникающих в результате отталкивания растворенных полимерных цепей, адсорбированных или химически связанных с диспергированными частицами. Теория, основанная на модели смешения [59], предсказывает, что когда две частицы несущие полимерные цепи сближаются, происходит взаимодействие слоев, приводящее к возникновению больших сил отталкивания при малых степенях взаимодействия (если среда – это «хороший» растворитель для адсорбированных полимерных цепей). В «плохих» растворителях отталкивание меньше и в пределе переходит в притяжение.

Чтобы пояснить, какие растворители называются «плохими», какие – «хорошими», запишем уравнение состояния полимерного раствора:

$$\frac{\pi}{C_2} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) C_2, \quad (1)$$

где C_2 – концентрация полимера, ρ_1 , ρ_2 , и M_1 , M_2 – плотности и молекулярные массы растворителя и полимера, соответственно; π – осмотическое давление раствора; T – температура; R – газовая постоянная; χ – безразмерный параметр Хаггинса, учитывающий энтропийный и энтальпийный вклад взаимодействия в изобарно-изотермическую функцию Гиббса смешения полимера с растворителем ΔG^M . Это уравнение можно переписать в виде:

$$\frac{\pi}{C_2} = RT (A_1 + A_2 C_2 + \dots), \quad (2)$$

где A_1 и A_2 – вириальные коэффициенты:

$$A_1 = 1/M_2 \quad (3)$$

$$\text{и } A_2 = \frac{\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right). \quad (4)$$

Если сравнить последнее уравнение с уравнением Вант-Гоффа для идеального раствора: $\pi = RTC_2/M_2$, то можно сделать вывод, что A_2 учитывает отклонение полимерного раствора от идеального, и его определяют как тангенс угла наклона зависимости π/C_2 от C_2 (Рисунок 5 А). Поскольку второй коэффициент A_2 при достаточно малых концентрациях полимера не зависит от концентрации, то принято считать, что в хороших растворителях $A_2 > 0$, а в плохих $A_2 < 0$. Растворители, в которых $A_2 = 0$ и, следовательно, поведение раствора полимера подчиняется законам для идеальных растворов, называются θ -растворителями [89].

В целом, стерическая стабилизация – это общий термин, который охватывает все аспекты стабилизации коллоидных частиц неионными макромолекулами и она может быть эффективна, в отличие от электростатической стабилизации, в водных и неводных средах [90]. Самыми эффективными и наиболее часто используемыми являются привитые сополимеры и амфифильные блоксополимеры (хотя в этом случае присутствует конкурирующий процесс мицеллообразования [91]). Наппер утверждает [90], что расчет величин лондоновских сил между частицами, стабилизированных молекулами, молекулярная масса которых больше 10000 г/моль, убедительно свидетельствует о пренебрежимой малости дисперсионных взаимодействий. Тем не менее, в целом, Ван-дер-Ваальсовы силы отвечают за отсутствие коагуляции коллоидных частиц. Из теории устойчивости таких систем следует, что достаточно сформировать слой достаточной толщины, чтобы агрегации не происходило (Рисунок 5 Б). Так, толщина (H_0) этого слоя

должна быть сопоставима с размерами частиц (r), т.е. $H_0 \leq r$, а для стерической стабилизации золей тяжелых металлов толщина защитного полимерного слоя должна заметно превышать размер частиц ($H_0 > r$). При этом, снижение температуры (меньшая концентрация растворителя) приводит к уменьшению толщины полимерного слоя, что может привести к потере стабилизации [92].

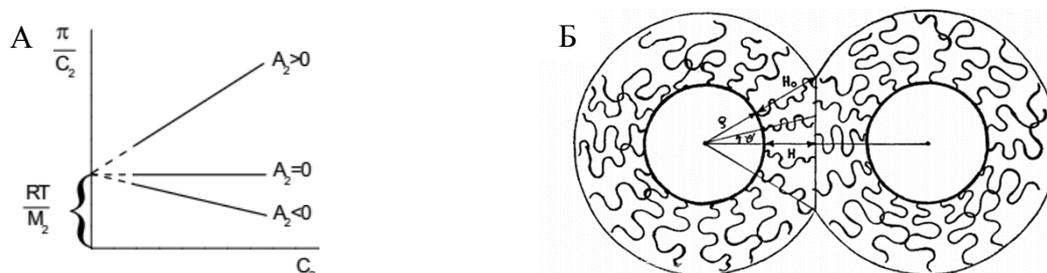


Рисунок 5 Способ определения «плохого» и «хорошего» растворителя по тангенсу угла наклона зависимости π/C_2 от C_2 (А) [89]; Схема, представляющая две сферические частицы, модифицированные привитым полимером, расположенным между поверхностями в пределах расстояний $2H < 2H_0$ (Б).

Типичная форма кривых потенциальной энергии для случая электростатической стабилизации показана на Рисунке 6А. Форму кривых потенциальной энергии для случая стерической стабилизации от расстояния рассмотрим более подробно. Параметры потенциала $\Delta V(q)$ (здесь $q = H/H_0$ – это относительное сжатие полимерных цепей) определяются не только размерами частиц и химической природой дисперсии (через значения площади взаимодействия $S(r)$ и константу Гамакера A , которая является характеристикой свойств среды и имеет типичное значение для органических дисперсных систем порядка 10^{-21} Дж), но также характеристиками стабилизирующего полимерного слоя – поверхностной концентрацией полимерных цепей Na^2/σ^2 и высотой свободного слоя H_0 . Повышение устойчивости достигается за счет увеличения H_0 . Поскольку высота свободного слоя H_0 пропорциональна степени полимеризации N и увеличивается с увеличением жесткости цепи и плотностью привитого полимера a^2/σ^2 , использование длинных полужестких ($p > 1$) цепей, плотно привитых на поверхность частицы приводит к значительному увеличению агрегативной устойчивости дисперсии[92].

В работе [92] форма и параметры потенциала взаимодействия определяются значением введенного универсального параметра γ , который зависит от величины притяжения между частицами, общего количества привитого полимера на единицу площади и относительного отклонения от θ -температуры. В случае относительно слабого притяжения между частицами, $\gamma < 1$, с растворителями, лучшими или равными θ -

растворителям, кривые потенциала показывают единственный вторичный минимум, и может быть достигнута термодинамическая стабильность дисперсии. В случае сильного притяжения между частицами, $\gamma > 1$, с хорошими растворителями, кривые потенциала имеют первичный и вторичный минимумы, разделенные максимумом, и стабильность дисперсии носит кинетический характер. Форма таких кривых потенциальной энергии представлена на Рисунке 6 Б, В, Г.

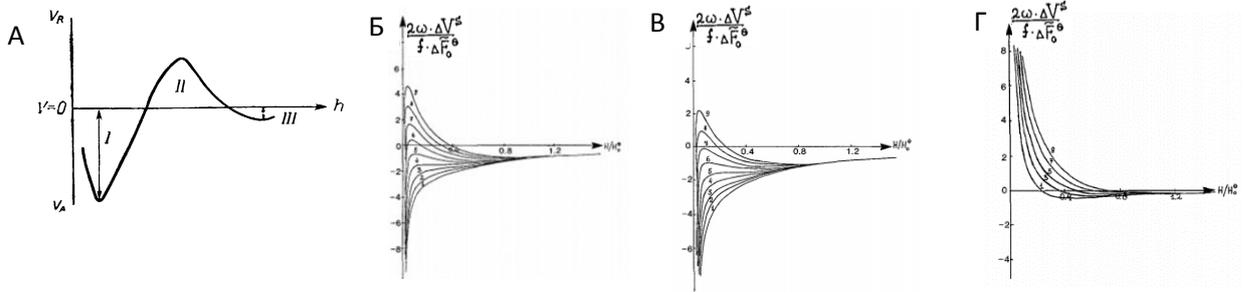


Рисунок 6 Форма кривой потенциальной энергии (V) как функции расстояния от поверхности частицы (h) для электростатической стабилизации [59] (А); форма кривых нормированной потенциальной энергии для стерической стабилизации в зависимости от $q = H/H_0$ – относительного сжатия полимерных цепей, где ΔF_0 – конформационная свободная энергия; $f = 4\pi\rho/\sigma^2$ – число полимерных цепей на частицу; ρ – радиус частиц; ΔV – потенциал взаимодействия слоев; $\omega = \rho/H_0 > 0$; (Б, В, Г)[92].

В работе [93] экспериментально показано, что притяжение ПС частиц при малых расстояниях определяется в основном свойствами полимерного слоя, а притяжение при больших расстояниях определяется преимущественно свойствами подложек. Для экспериментального определения энергии взаимодействия стерически-стабилизированных микрометровых частиц ПС со стерически-стабилизированной подложкой был применен метод микроскопии полного внутреннего отражения. Ниже показаны энергетические профили в зависимости от расстояния для различных частиц (Рисунок 7), где каждый профиль потенциальной энергии описан биэкспоненциальным уравнением:

$$\phi(h) = a e^{-bh} + c e^{-dh}, \quad (5)$$

где первый член представляет собой стерическое отталкивание ($a > 0$), а второй член представляет притяжение Ван-дер-Ваальса ($c < 0$).

Стерическое отталкивание (V_s – потенциал взаимодействия сферических частиц) также можно представить в виде двух компонент смещения и эластического взаимодействия:

$$V_s = 2\pi a k T V_2 \Gamma_2^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) S_{mix} + 2\pi a k T \Gamma_2 S_{et}, \quad (6)$$

где a – радиус частицы, V_1 – молекулярный объем растворителя, V_2 – молекулярный объем полимера, Γ_2 – количество адсорбированного полимера (число цепей на единицу площади), χ – параметр взаимодействия полимер-растворитель Флори-Хаггинса; S_{mix} и S_{et} – геометрические функции, зависящие от профиля концентрации сегментов в адсорбированном слое по нормали к поверхности[94].

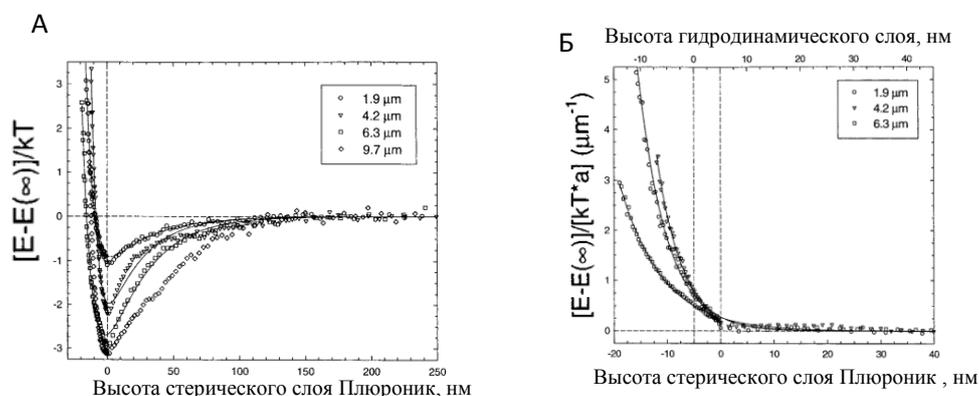


Рисунок 7 Потенциальная энергия для ПС частиц с размерами порядка нескольких микрон, стерически-левитируемых с помощью Плюроник F-108 (блок-сополимер окиси этилена с окисью пропилена), построенная с учетом вычтенного гравитационного вклада (А); стерическое отталкивание для микрометровых частиц различного размера, при построении которого притяжение Ван-дер-Ваальса вычитали из потенциальной энергии (Б).

1.6.2 Вязкоэластичные свойства полимерных частиц

Для понимания причины образования определенной морфологии частиц важно изучить механические свойства полимерных частиц. Известно, что при уменьшении размера полимерных частиц температура стеклования (T_g – температура перехода стеклообразное состояние-расплав) может существенно отличаться от таковой в макроскопическом объекте[95]. Для макротела ПС с M_w порядка 370 000 г/моль T_g составляет около 100°C[96], тогда как для частиц, полученных эмульсионной полимеризацией с $M_w = 120-378 \cdot 10^3$ г/моль в водном растворе понижение T_g может быть весьма существенным (Рисунок 8).

В целом, вопрос о понижении T_g неоднократно обсуждался и общая точка зрения заключается в том что: 1 – при уменьшении размера частиц T_g уменьшается как в растворе, так и в газе [95],[97]; 2 – при уменьшении молекулярной массы цепи T_g уменьшается [98]. Как правило, прикрепленные к стенке или окруженные тугоплавкой оболочкой полимерные частицы имеют более высокую T_g по сравнению со свободными частицами.

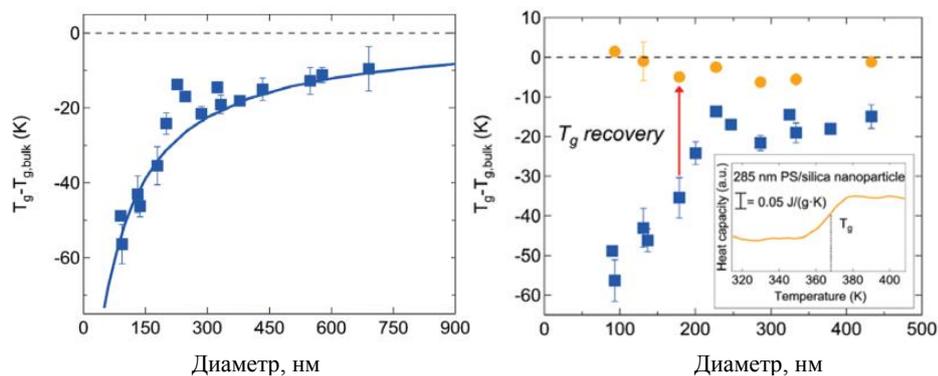


Рисунок 8 Зависимость температуры стеклования (T_g) от диаметра ПС частиц (■) и ПС частиц в оболочке из диоксида кремния (●) в водном растворе [95]

В работе [98] одноцепочечные частицы ПС, с различной молекулярной массой, одним концом цепи ковалентно-связанные с подложкой $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ были получены методом радикальной контролируемой полимеризации. Исследование температуры стеклования было проведено методом атомно-силовой микроскопии. Было показано, что T_g частиц увеличивалась с $\sim 68^\circ\text{C}$ начиная с M_n 8 кг/моль, но она стабилизировалась на значении около 75°C , когда M_n превысила 36 кг/моль (Рисунок 9).

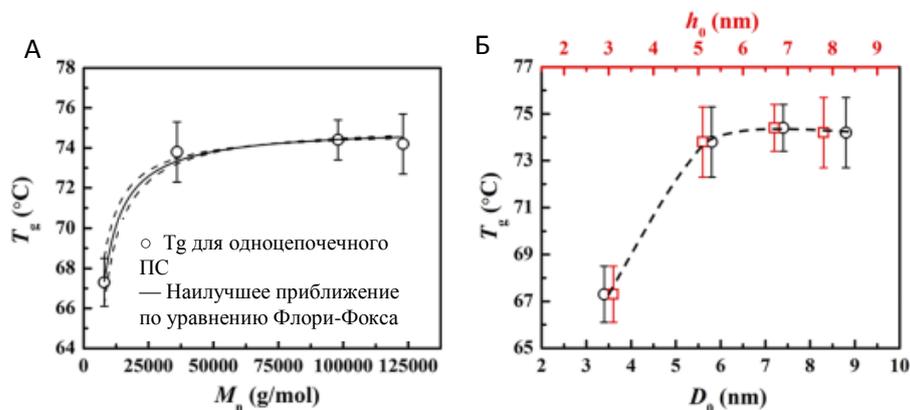


Рисунок 9 Зависимость T_g от среднечисловой молекулярной массы ПС для одиночных цепей ПС, закрепленных на подложке (А); Зависимость T_g от диаметра частиц (Б). Точки на графиках – экспериментальные данные; линии – модельные кривые [98].

Для полимерных частиц предполагают существенное уменьшение температуры стеклования в приповерхностном слое за счет усиления движения молекул вблизи поверхности из-за наличия дополнительных степеней свободы [99]. Изменение T_g полимерных коллоидов в зависимости от размера частиц и молекулярной массы полимера – это важнейший фактор, который влияет на возможность коагуляции полимерных частиц в процессе их роста. От T_g также зависит температура внедрения наночастиц металлов или оксидов металлов в полимерные микросферы. Из этих же исследований известно,

например, что температура внедрения одинакова для кластеров Au и Cu одинакового размера.

1.6.3 Гомо- и гетерокоагуляция и роль стерических стабилизаторов в этом процессе

Физические законы, управляющие структурой и динамикой взаимодействующих коллоидных частиц, представляют фундаментальный интерес и позволяют понять, как межмолекулярные взаимодействия влияют на макроскопические структуры [100]. Однако модели, которые не включают процесс коагуляции частиц в описание механизма их роста применимы к ограниченному числу случаев и не полностью описывают изменение размера частиц во времени и, соответственно, не могут его предсказывать. Образование полимерных частиц несферической формы, в том числе с т.н. морфологией типа «малинка», в режиме "ступенчатой" гетерокоагуляции является хорошо изученным процессом, для которого константы скорости гетерокоагуляции либо известны [101], либо могут быть оценены [86]. На основе экспериментальных результатов описано множество примеров гетерокоагуляции, например, мелкие частицы катионного полимера коагулируют с более крупными частицами анионного полимера [102–104], коагуляция мелких агрегатов сажи с частицами полистирола [105], гетерокоагуляция частиц ПС с частицами диоксида кремния [106], коагуляция частиц кремнезема в процессе поликонденсации [107]. Более того, модели, не включающие процесс коагуляции, не описывают формирование частиц несферической морфологии.

Хотя в последнее время и были предприняты некоторые попытки включить коагуляцию в математическую модель, но это включение ограничивается моментом когда ПВП-g-ПС покрывает поверхность частицы полностью и по истечении 30-60 минут после начала инициирования полимеризации агрегация частиц не учитывается [108]. Коагуляция в этих моделях вызвана двумя факторами: напряжениями сдвига жидкости и Броуновским движением [108],[109], причем в работе [109] коагуляция за счет Броуновского движения была названа доминирующей, а в работе [108] указывалось, что на больших масштабах времени в первую очередь доминирует агрегация за счет напряжения сдвига. Скорость уменьшения числа частиц (N_B) из-за агрегации, вызванной Броуновской диффузией описывается следующим выражением:

$$N_B = -\frac{8k_B T}{3\mu} \left(\frac{N}{V_{et}}\right)^2 V_{et}, \quad (7)$$

где k_B – константа Больцмана, V_{et} – общий объем этанола, N – общее число полимерных частиц, μ – подвижность (параметр прямо пропорциональный коэффициенту диффузии и обратно пропорциональный температуре).

Скорость уменьшения частиц (N_s) за счет напряжения сдвига среды:

$$N_s = -\frac{8}{\pi} \dot{\gamma} \phi_p \frac{N}{V_{et}} V_{et}, \quad (8)$$

где $\dot{\gamma}$ – напряжение сдвига, равное $K \cdot n$, где n – скорость перемешивания, K – константа; ϕ_p – объемная доля частиц [108].

Коагуляция считается возможным процессом только в том случае, когда насыщение поверхности частицы стерическим стабилизатором еще не наступило [110]. Насыщение поверхности стабилизатором, согласно таким моделям, должно наступить через несколько минут после образования первичных частиц и после насыщения стабилизатором агрегация частиц не предусматривается (Рисунок 10 А). В то же время на скорость и длительность коагуляции большое влияние оказывает скорость перемешивания и характер перемешивания (Рисунок 10 Б,В). Итак, с учетом вклада от напряжения сдвига и Броуновского движения частицы растут в основном за счет коагуляции в первые несколько минут синтеза, после чего, как принято считать, рост их продолжается только за счет полимеризации на/в частицах и в растворе с последующей адсорбцией радикалов, олигомерных и полимерных цепей.

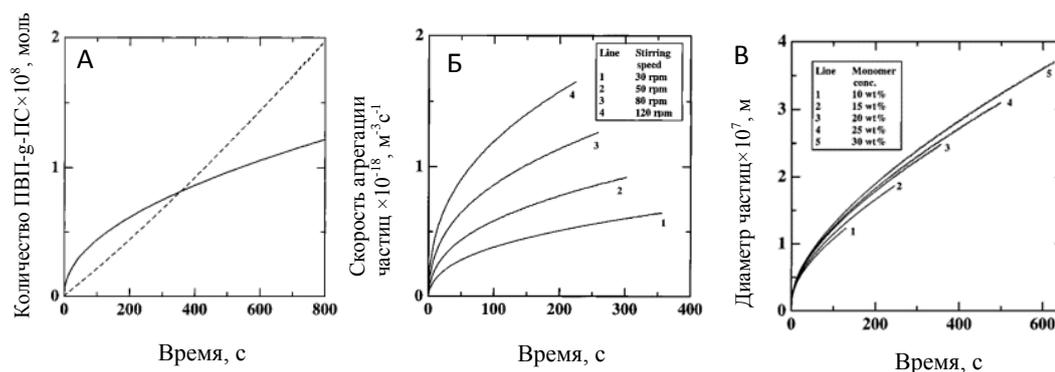


Рисунок 10 Зависимость обязующегося числа молей ПВП-г-ПС (пунктир) и необходимого числа молей ПВП-г-ПС для стабилизации частиц (сплошная линия) от времени. Концентрация мономера 20 мас.%, число оборотов мешалки 30 об/мин (А); скорость агрегации частиц от времени вследствие напряжение сдвига при концентрации мономера 20 мас.% при разных скоростях перемешивания (Б). Зависимость диаметра от времени при 30 об/мин для различных концентраций мономера (В) [108]

Существует несколько достаточно разработанных моделей дисперсионной полимеризации, но ни одна модель пока не описывает весь механизм полностью. Это связано в первую очередь с тем, что механизм образования и роста частиц в дисперсионной полимеризации очень сложен и полное решение, с учетом всех механизмов, пока не может быть получено. В большинстве современных работ по моделированию ДП авторы даже не пытаются сопоставить модели и экспериментальные

кинетики роста частиц, но конверсия полимера, изменение молекулярной массы уже достаточно хорошо описаны [111–113]. В тех немногих работах, в которых предпринимается попытка теоретического описания роста частиц, моделируется только какая-то часть кинетической кривой. Практически во всех моделях принимается следующее допущение: зародышеобразование происходит практически мгновенно, а вторичного зародышеобразования нет [114]. Интересная идея была высказана в теоретической работе [115], которая заключается в том, что увеличение скорости зарождения новых частиц может не влиять на общее количество частиц, поскольку новые частицы присоединяются к стабильным крупным частицам почти сразу после зарождения. Последняя модель достаточно хорошо описывает экспериментальные данные, а также морфологические изменения, которые наблюдаются в реальных системах. Результаты, представленные в данной работе, не только подтверждают последнюю модель, предсказывающую гетеро-коагуляцию, но и указывают на механизм коагуляции как один из возможных и часто реализуемых в действительности.

В последнее время появляется все больше работ, посвященных частицам несферической морфологии, образование которых не описывается в рамках моделей, в которых коагуляция заканчивается в первые несколько минут после начала синтеза, поэтому актуальной задачей является включение процесса коагуляции в математическую модель ДП на более поздних этапах. Коагуляция характерна не только для осадительной полимеризации в широком смысле, но и для эмульсионной полимеризации. Так, было показано, что использование амфотерного инициатора в сочетании с буфером позволяет получать методом ЭП довольно крупные частицы около 6 микрон [116].

В числе прочего, проблема понимания механизма ДП, и, следовательно, надежного предсказания характеристик образующихся частиц в основном связана с отсутствием систематических данных по эффективности даже самых распространённых стерических стабилизаторов в различных системах, плохой воспроизводимостью при масштабировании и неочевидным влиянием перемешивания на результат синтеза, что в свою очередь связано с тем, что различные исследовательские группы используют разную конфигурацию реактора, различные типы и режимы смешивания реагентов, которые, в частности, зависят от объема реакционной смеси. Например, в работе [63] использовалась терморегулируемая шейкерная ванна, перемешивание может осуществляться только за счет работы обратного холодильника [117], в работе [62] использовался реактор, оснащенный лопастной мешалкой из нержавеющей стали, а в работе [118] использовался роторный смеситель. Из-за разных типов перемешивания, строго говоря, результаты данных работ сравнивать нельзя. Тем не менее, сравнение результатов продолжаются и

математические модели остаются прежними, хотя при изменении типа или скорости перемешивания возможен переход к такому турбулентному режиму, в котором, имея достаточную скорость, частицы могут сталкиваться друг с другом, несмотря на стерическую стабилизацию. Все это делает дисперсионную полимеризацию и, в целом методы осадительной полимеризации, трудно воспроизводимыми.

1.6.4 Синтез частиц несферической морфологии

В последние 20-30 лет методология получения частиц несферической морфологии получила значительное развитие, в частности, были предложены методы контролируемого испарения растворителя в эмульсиях [119], методы коллоидного слияния[120],[121], многостадийные методы, включающие контролируемую деформацию и селективное растворение[122]. В то же время методы гетерофазной полимеризации часто являются одним из неотъемлемых этапов синтеза частиц несферической морфологии, либо используются самостоятельно[123–126]. Во многих случаях, однако, механизм образования таких частиц остается неочевидным и нераскрытым[124], хотя для некоторых систем термодинамический анализ, основанный на значениях межфазного натяжения на границах раздела компонентов в системе возможен, и в некоторой степени позволяет предсказать морфологию образующихся частиц[127].

Целевой продукт ЭП, ДП и ОП – чаще всего монодисперсные частицы, однако эти частицы не всегда принимают сферическую морфологию, хотя и стремятся ее приобрести за счет сил поверхностного натяжения. Методами гетерогенной полимеризации частицы несферической аномальной морфологии в основном получают в присутствии некоторого количества сшивающего агента (кросс-мономера). Отклонение частиц от сферической формы при добавлении кросс-мономера чаще всего происходит за счет фиксации неравновесной переходной морфологии частиц за счет кросс-полимеризации и фазового разделения между сшитым полимером и линейной его частью.

Коагуляция также играет признанную роль в процессе образования несферических частиц, особенно в случае морфологии «малинка» и «кегля». Для примера ниже представлены (Рисунок 11) частицы различной морфологии, полученные на основе ПС или ПММА, при синтезе которых имело место добавление кросс-мономера или стабилизатора уже после начала полимеризации в системе. Кросс-мономеры ускоряют процессы отверждения реакционноспособных полимер-олигомерных смесях за счет быстрого увеличения молекулярной массы полимера и после активации реакционных центров (поперечной сшивки) скорость химического взаимодействия в организованных структурах ассоциатов становится выше, чем усредненная по объему. В некоторых

случаях говорят о кинетической микрогетерогенности, которая означает, что в каждый момент времени в разных микрообъемах системы полимеризационный процесс идет с разными скоростями, и следовательно, глубина протекания реакции в разных частях реакционного объема разная. В таких случаях система условно состоит из микрореакторов, и кинетическая неоднородность системы порождает неоднородность структурную [128].

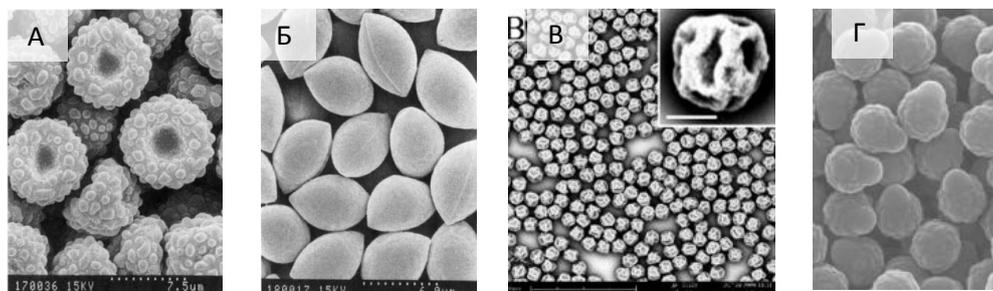


Рисунок 11 Снимки РЭМ частиц несферической морфологии, полученные методом ДП в присутствии кросс-мономера: частицы на основе ПС полученные с добавлением 0,7 мас.% ДВБ в этанол-толуольной смеси при 70°C с дополнительной подачей ПВП-40 на 30 мин после инициирования (А), и частицы, полученные в этаноле с подачей 0,8 мас.% ДВБ на 420 мин после инициирования (Б) [123]; ПММА частицы с добавлением 2 мас.% ЭГДМА в течении 10,5 часов, начиная с 1,5 часов после начала полимеризации, полученные в этаноле при 70°C с использованием ПВП-40 в качестве стабилизатора (В)[129]; частицы, полученные при 75°C в метаноле с использованием в качестве стабилизатора поли-парастиролсульфоната натрия, полученного *in situ* с 8% ДВБ, добавленного в систему на 40 минуте синтеза (Г) [130].

Для получения частиц несферической морфологии за счет фазового разделения в самой частице в присутствии кросс-мономера в системе имеет место неравновесный характер фазового разделения и пространственная неоднородность распределения концентраций компонентов в ходе разделения. Спонтанность возникновения флуктуаций концентрации в полимер-олигомерных растворах, статистический характер зарождения центров разветвления цепей и зависимость их числа от концентраций инициатора, ингибитора, различных радикалов, диффузионные ограничения приводят к образованию дисперсных частиц различной формы и размера, распределение которых по размерам может быть как поли-, так и монодисперсным. Такой случайный характер образования дисперсной фазы часто предопределяет, или по крайней мере влияет на морфологию образующихся частиц, что в свою очередь усложняет выявление условий, в которых бы образовывался устойчивый, воспроизводимый по характеристикам продукт. Однако при

достаточно низкой вязкости раствора и низкой концентрации полимерных и олигомерных цепей в растворе, когда доля мономера в смеси исходно достаточно низкая, считается, что распределение образующихся структур в объеме задается морфологией, сложившейся в исходной смеси к началу фазового разделения, и начальная скорость полимеризации фиксирует размеры капле-зародышей, но при этой предопределённости, гетерогенная структура, тем не менее, будет иметь случайно заданную неоднородность [128].

Введение кросс-мономера для отверждения полимерной частицы – это лишь один из методов для реализации микрофазового разделения в полимер-олигомерных смесях. Фазовое разделение может происходить не только за счет добавления кросс-мономера или стабилизатора в систему, но и за счет изменения условий полимеризации, например, температуры, растворимости среды, добавления других химических веществ в систему.

В последние годы различные методы гетерофазной полимеризации активно используются совместно с идеей контроля процесса фазового разделения в полимер-олигомерных системах с целью создания полимерных структур несферической морфологии (Рисунок 12).

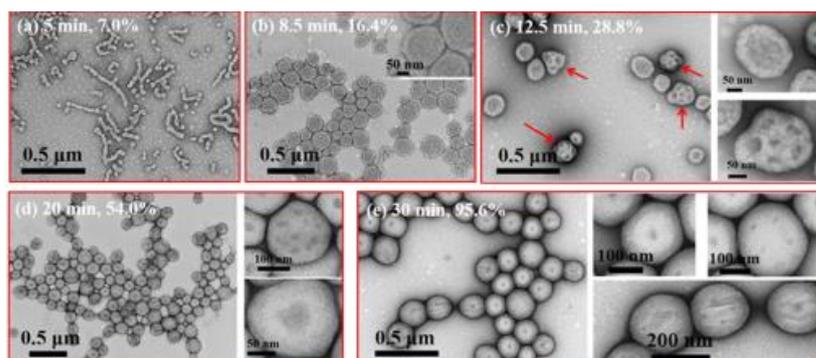


Рисунок 12 Эволюция форм частиц на основе поли-2-гидроксипропилметакрилата, вызванная фазовым разделением в результате дисперсионной контролируемой радикальной полимеризации [131]

Фазовые переходы, индуцированные полимеризацией, включают в себя полимеризацию и контролируемое фазовое разделение в сильно концентрированном растворе, что было продемонстрировано в числе прочего на системах блок-сополимерных нанообъектов [132]. Например, в работе [131] была исследована эволюция морфологий частиц в результате фазового разделения в дисперсионной КРП. В этой же работе было высказано предположение, что подобная эволюция организованных структур носит довольно общий характер и связана со слиянием и вязкоэластичным поведением частиц при их столкновении.

Преимущество метода микрофазового разделения состоит в том, что он может быть использован как для получения моодисперсных сферических и несферических частиц на основе широкого ряда линейных полимеров, предварительно полученных различными методами, так и для получения композитных полимер-неорганических частиц в одну стадию[133]. Так, например, быстрым охлаждением в θ -растворителе с использованием коммерческого нейлона было продемонстрировано получение микросфер различной морфологии[134]. В данном методе рост частиц, по-видимому, происходит за счет коагуляции и при определённых концентрациях полимера частицы получаются моодисперсными, но при уменьшении скорости охлаждения раствора полимера, неоднородность морфологии частиц значительно увеличивается[135].

1.7 Заключение

Анализ основных результатов опубликованных исследований в области получения, модификации и применений полимерных частиц позволяет заключить следующее: 1 – благодаря широкому ряду существующих методов синтеза и модификации полимерных структур возможно широкое варьирование физико-химических (оптических, механических, магнитных, адсорбционных) свойств таких материалов; 2 – полимерные частицы находят множество практических применений, а интерес научного сообщества к созданию новых типов и модификаций полимерных структур остается высоким; 3 – метод дисперсионной полимеризации в органических средах получил большое распространение, однако, теории, которая бы достоверно предсказывала кинетику роста частиц и эволюцию морфологии в зависимости от условий синтеза, пока не существует.

Описание механизма роста частиц в дисперсионной полимеризации практически не изменялось с 90-х годов, хотя многие авторы не раз отмечали, что существующий механизм не полностью описывает кинетику роста частиц и не предсказывает появление частиц несферической морфологии, отмечается плохая воспроизводимость размера и морфологии в дисперсионной и осадительной полимеризации по сравнению с методом эмульсионной полимеризации.

Полимерные частицы, модифицированные флуорофорами и в ряде случаев магнитной фазой, применяются в различных вариантах иммуноанализа. При этом чаще всего требуются не просто флуоресцентные, а спектрально-кодированные частицы, т. е. такие частицы, в которых присутствует один или несколько красителей, однако это налагает определенные требования к частицам-носителям. Вследствие теоретических пробелов разработка метода синтеза композитных систем для определенных целей иммуноанализа осуществляется исключительно методом перебора.

Несмотря на развитие методов получения обратных опалов с использованием полимерных частиц, и в частности, макропористых фотокатализаторов на основе диоксида титана, влияние химического состава темплата (чаще всего полимерных частиц, получаемых методом ЭП) на физико-химические свойства конечного материала в литературе практически не рассматривается.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Используемые реактивы

Мономеры: стирол (Ч, 1% гидрохинона, «Реахим» и «Союзхимпром») промывали трижды 0,1 М водным раствором NaOH, затем дистиллированной водой, после чего перегоняли при пониженном давлении и хранили в холодильнике; метилметакрилат (99%, стабилизированный 4-метоксифенолом 10-110 млн⁻¹, Acros Organics); акриловую кислоту (Вектон, 99,5%) очищали путем последовательного вымораживания.

Кросс-мономеры: дивинилбензол-80 (тех., смесь изомеров, Aldrich), этиленгликольдиметакрилат (98%, Aldrich, стабилизированный 90-110 млн⁻¹ монометилового эфира гидрохинона), ди(этиленгликоль)диметакрилат (95%, Aldrich), триэтиленгликольдиметакрилат, стабилизированный 80-120 млн⁻¹ монометилового эфира гидрохинона (95%, Aldrich).

Инициаторы: персульфат аммония (NH₄)₂S₂O₈, (ХЧ, "Реахим"), 2,2'-азобис(2-метилпропионитрил) (ООО «Кемикал-лайн»), 4,4'-Азобис(4-циановалериановая кислота) (> 98%, Aldrich), 2,2'- Азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорид (АМПАХ, 98%, Acros Organics), 1,1'-азобис(циклогексан-1-карбонитрил) (V-40, АГКН, 98%, Aldrich).

Стабилизаторы и ПАВы: лаурилсульфат натрия (ХЧ, «Реахим»), поливинилпирролидон (М 360 000, 40 000 и 10 000 Да, 98%, Sigma-Aldrich), Плюроник-F-127 (Sigma, порошок, пригодный для культивирования клеток), диоктил-сульфосукцинат натрия (≥97%, Aldrich), поливиниловый спирт (степень гидролиза 86,7-88,7 мол.%, Mw = 67 000 г/моль, Mowiol 8-88, Aldrich); гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ), Mw = 100 000 г/моль (Aldrich), сорбитана моноолеат (Спан-80, Ferak). Полиакриловая кислота была получена полимеризацией акриловой кислоты (76 мл) в воде (720 мл) с использованием персульфата калия (0,24 г) в качестве инициатора при 80 °С в течение 20 ч в атмосфере азота. Средневязкостная молекулярная масса была определена из уравнения Марка–Куна – Хаувинка и составила 150 000 г/моль [136],[137]. Зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера была изучена для водных растворов NaOH (2 М) при 25°С, а константы уравнения Марка–Куна–Хаувинка были взяты из литературного источника [138].

Растворители: этанол (ОАО «Кемеровская фармацевтическая фабрика» 95-96 %), ацетон (ОСЧ 9-5 ОП-2, ЗАО «Реахим»), бутанол-1 (ОСЧ, «Вектон » и «Компонент-реактив»), пропанол-2 (ОСЧ, АО «ЭКОС-1»), толуол (ЧДА, АО «ЭКОС-1»), 2-этоксиэтанол (ЧДА, «Реахим»), гидроксид натрия NaOH (ЧДА, Реахим), ацетонитрил

(Panreac, 99.9%), дибутилфталат, ч.д.а., «Компонент-реактив», тетрагидрофуран (95 %+, Китай), вода дистиллированная.

Для получения ПМЧ использовали магнитную жидкость в керосине (предоставлена компанией ООО "Нанокompозит", средний радиус частиц – $9,4 \pm 1$ нм, средняя концентрация – 0,062 г/мл, частицы стабилизированы олеиновой кислотой). Частицы были охарактеризованы методом динамического рассеяния света под углом 20° и 90° , результат измерений приведён в Приложении А.

Для стабилизации наночастиц оксидов железа в полимерных микросферах использовались следующие реактивы: FeCl_3 (Panreac, темно-серый порошок, ч.д.а., 98,5 %), олеиновая кислота (Реахим, 98 %+), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ЭКРОС, 98 %+, светло-желтые кристаллы), 9,3 М водный раствор аммиака (концентрация по плотности), толуол (Реахим, 98,0%), гексан (Sigma-Aldrich, $\geq 97,0$ %).

Универсальная индикаторная бумага ООО «Экросхим» 0-12.

Для получения окрашенных полимерных частиц использовали метиновые красители – Су 5 (1-(5-карбокспентил)-3,3-диметил-2-((1E,3E)-5-((E)-1,3,3-триметилиндол-2-илиден)пента-1,3-диен-1-ил)-3Н-индолия хлорид) и Су 5.5 (3-(5-карбокспентил)-1,1-диметил-2-((1E,3E)-5-((E)-1,1,3-триметил-1,3-дигидро-2Н-бензо[e]индол-2-илиден)пента-1,3-диен-1-ил)-1Н-бензо[e]индолия хлорид), Lumiprobe, 99%, структурные формулы которых приведены в Приложении А.

Для получения макропористого диоксида титана использовали следующие реактивы: изопропоксид титана $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 98+%, «ACROS Organics»; тетрапропиламмония гидроксид, 25% водный раствор, «ACROS Organics»; изопропанол, о.с.ч. «Реахим»; гексадецилтриметиламмония бромид, $\geq 96\%$ (АТ), Sigma Aldrich»; коммерческий фотокатализатор марки KRONOS vlp 7000, активный под видимым светом (Kronos Titan GmbH).

2.2 Оборудование для синтеза частиц

Схема стеклянного реактора, в котором проводили синтез полимерных частиц, дана в Приложении А. Для синтезов методом осадительной полимеризации, а также введения магнитных наночастиц и красителей использовали водяную баню с возвратно-поступательным термостатируемым шейкером (UT-4331S). Гомогенизатор лабораторный STEGLER S10 (8000-35000 об/мин, 160 Вт) был использован для получения стабильных эмульсий типа «масло в воде».

2.3 Синтез полимерных микросфер

2.3.1 Дисперсионная полимеризация

Синтез проводили в термостатируемом стеклянном реакторе (0,15 л, 0,28 л, 0,5 л, 0,80 л, 1,5 л), снабженном верхнеприводной мешалкой со стальными или тефлоновыми лопастями, стальным капилляром для подачи азота и водоохлаждаемым обратным холодильником. Стабилизатор(ы) растворяли в соответствующем растворителе, помещая в реактор при температуре 40-50°C, при постоянном перемешивании (150-350 об/мин) в течение не менее 20 мин с подачей азота через капилляр для удаления растворенного кислорода. Мономер(ы) и инициатор параллельно смешивали на магнитной мешалке, после чего полученный гомогенный раствор добавляли в реактор. Кросс-мономер добавляли либо в смеси с основным мономером, либо через заданное время после инициирования. Для инициирования полимеризации температуру в термостате повышали до температуры синтеза (70-90°C) в течение 2-3 минут. Типичный синтез протекал в течение 18-24 часов. Более подробные условия синтезов и состав реакционных смесей приведен в Приложениях Б, В, Г. Условия проведения синтеза образцов, для которых проводили отбор проб с целью построения кинетических кривых приведены в Приложении Б. Отбор проб из реактора во время проведения синтеза проводили через заданные промежутки времени через стальной капилляр. Пробу помещали в тару из темного стекла, содержащую раствор гидрохинона в спирте, после чего тару охлаждали, опуская ее в ледяную ванну.

Образцы были промаркированы в соответствии с типом полимера (ПС или ПММА) и использованного стерического стабилизатора, например, «ПС-ПВП-10e_{2,5/9,6/15,4/0}», где ПВП-10 – стерический стабилизатор_{M_w-kDa}, e – дисперсионная среда на основе этанола, b – бутанола-1, i – изопропанола, g – гексанола-1. Следующие четыре цифры указывают соотношение компонентов: первая цифра – массовая доля (%) инициатора по отношению к основному мономеру (мономеру в избытке), вторая цифра – массовая доля (%) стерического стабилизатора по отношению к основному мономеру; третья цифра – объемная доля (%) основного мономера в реакционной смеси; последняя цифра – массовая доля (%) кросс-мономера по отношению к основному мономеру. Условия получения образцов с номинальной долей ДВБ более 1 мас.% в смеси мономеров представлены в Приложении В.

Серия частиц с разными составами стабилизаторов была получена в одном и том же реакторе на 0,5 л, снабженном верхнеприводной мешалкой с использованием следующих соотношений реагентов: этанол/2-этоксиэтанол (5:1, об./об), ПВП-40/стирол = 7 мас.%,

АИБН/стирол = 3,0 мас.%, стирол/дисперсионная среда = 25 об.%, стабилизаторы: ТПАБ/стирол = 2,4 мас.%, ТБАБ/стирол = 2,4 мас.% или Аликват 336/стирол = 3,8 мас.%, АОТ/стирол = 1,6 мас.%, 74°C, 170±30 об/мин).

Исследование влияния выхода полимера на размер частиц с использованием двух азоинициаторов проводили в реакторах на 0,28 л при следующих условиях: инициатор – АЦВК; среда – этанол:вода = 4:1 об./об., ПВП-40/стирол = 18 мас.%, стирол/этанол = 5 об.%, АЦВК/стирол = 0,9 мас.%, 180±20 об/мин, 70°C, или инициатор – АИБН, среда – этанол, ПВП-40/стирол = 16 мас.%, стирол/этанол = 7 об.%, АИБН/стирол = 1,1 мас.%, 70°C, 180±20 об/мин.

Условия синтеза частиц на основе ПММА методом ДП приведены в Приложении Г.

2.3.2 Синтез частиц основанный на испарении растворителя

Дисперсионная полимеризация с фракционным испарением растворителя проводилась следующим образом: частицы синтезировали в термостатированном стеклянном реакторе с тремя выходами (0,8 л), который был оснащен механической мешалкой со стальными лопастями, и охлаждаемым водой обратным холодильником, а также капилляром для подачи азота. Стабилизатор ПВП-360 растворяли в смеси этанол/2-этоксиэтанол (5:1 по объему) в реакторе при температуре 50°C. Стирол и АИБН смешивали с помощью магнитной мешалки, после чего полученный раствор добавляли в реактор. Объемное соотношение стирол/растворитель составляло 8,7 об.%, соотношение АИБН/стирол – 1,7 мас.%, соотношение ПВП-360/стирол составляло 20,6 мас.%. Для инициирования полимеризации температуру в термостате повышали до 73°C в течение 3 минут. Скорость мешалки составляла 250±20 об/мин. После инициирования охлажденный водой холодильник убрали, и этанол испарялся через выход из реактора в течение 12 часов.

2.3.3 Методика получения частиц методом микрофазового разделения

В стеклянном реакторе на 0,28 л, снабженном верхнеприводной мешалкой, холодильником и стальным капилляром для подачи азота, растворяли 2,5 г ПВП-40 в 150 мл 2-этоксиэтанола. Реактор термостатировали при 55°C, продувая азотом, не менее полутора часов, после чего добавляли 1,2 мл ДВБ, растворенного в 30 мл 2-этоксиэтанола и повышали температуру до 93 °C за 10 мин. При 93°C добавляли 15 мл стирола с растворенным инициатором V-40 (1,1'-азобис(циклогексан-1-карбонитрил), 0,44 г. Синтез проводили в течении 20-ти часов при 93°C при постоянном перемешивании реакционной смеси. После этого реактор охлаждали с различной скоростью, пропуская холодную воду

через рубашку реактора. Всего было получено три образца: ПС-ПВП-40е_3,2/18,3/9,1/8,0 – охлаждение реакционной смеси за 4 часа с 93°C до 34°C; ПС-ПВП-40е_3,2/18,3/9,1/8,0 – охлаждение реакционной смеси за 15 мин с 93°C до 30°C; ПС-ПВП-40е_2,6/17,2/9,6/8,1 – охлаждение реакционной смеси с 92°C до 32°C.

2.3.4 Осадительная полимеризация

В стеклянную бутылку на 100 мл с винтовой полипропиленовой крышкой помещали растворитель, инициатор (АИБН) и ДВБ-80. Крышки завинчивали, после чего бутылки ставили в водяную баню с возвратно-поступательным термостатируемым шейкером на 70°C при перемешивании – 150 колебаний/мин на 18-20 часов, при начальной температуре в шейкере 20°C. Образцы, полученные методом ОП, были промаркированы как ПДВБ_1,22/2,25, где первая цифра – массовая доля (%) инициатора по отношению к ДВБ-80; вторая цифра – объемная доля (%) ДВБ-80 в реакционной смеси. В настоящей работе использовали ДВБ различной подготовки: промытый от ингибитора (1), промытый от ингибитора и перегнаный в вакууме (использовали верхнюю фракцию) (2), без стадии очистки (3). Более подробно условия синтезов и состав реакционных смесей приведены в Приложении Д.

2.3.5 Метод двухстадийного набухания

Базовая методика первой стадии набухания состояла в диспергировании в стеклянном сосуде на вихревом смесителе типа «Вортекс» и УЗ ванне (суммарно не более одного часа) в 20 мл 0,25 мас% водном растворе ДСН 0,1 г сухих ПС частиц-ядер, предварительно полученных методом ДП и очищенных тремя циклами центрифугирования в 96% этаноле. Условия получения частиц-ядер представлены в Приложении Е. Затем к суспензии частиц при перемешивании УЗ-ом добавляли 1 мл набухающего агента (ацетон, ДБФ или ТГФ), после чего стеклянный сосуд закрывали и ставили в термостатируемую шейкерную ванну при 90 об/мин при 30°C на 24 часа.

Базовая методика второй стадии заключалась в добавлении к суспензии частиц после первой стадии набухания смеси мономеров и инициатора (АИБН) в водном растворе ПАВ (ДСН, Спан-80, F-127) в виде эмульсии, полученной либо на магнитной мешалке, либо при перемешивании с помощью гомогенизатора (10 000 об/мин). После этого стеклянный сосуд вновь закрывали и ставили в термостатируемую шейкерную ванну при 90-110 об/мин при 30°C на 24 часа.

После второй стадии набухания температуру в шейкере повышали до 72°C и оставляли полимеризоваться в течение следующих 24 часов. Более подробно методика получения частиц методом двухстадийного набухания для каждого образца описана в

Приложении Ж. Образцы маркированы следующим образом: например, №1-31б-А-30, где №1 – номер серии, следующие две цифры, либо цифра и буква (например, 31б) обозначает тип использованных исходных образцов ПС частиц, затем, использованный набухающий агент (А – ацетон, Д – дибутилфталат, Т – тетрагидрофуран) и температуру набухания.

Две стадии набухания образцов SW8, SW9 были проведены Семейкиной В.С. на основе частиц-ядер 17 (Приложение Е), предварительно полученных автором, по описанной ниже методике. 1 г полимерных микросфер диспергировали в 50 мл водного раствора лаурилсульфата натрия (0,5 мас.%) с помощью ультразвуковой ванны в течение 30 мин. Затем к раствору прибавляли 5 мл ацетона и оставляли перемешиваться на 12 часов при температуре 25°C для проведения первой стадии набухания.

На второй стадии к полученной смеси прибавляли эмульсию мономера (2 мл смеси мономеров – стирола, метилметакрилата и ДВБ (1:1:2)) с растворенным инициатором (АИБН, 2 мас.% по отношению к мономерам) в 50 мл 0,5 мас.% раствора ДСН и оставляли для второй стадии набухания на 12 часов. Для получения частиц с узким распределением частиц по размерам получали эмульсии мономеров перед добавлением в реактор. Для этого использовали перемешивание на магнитной мешалке в течении 2 ч.

Для проведения полимеризации в реакционную смесь добавляли 50 мл 1 мас.% раствора стабилизатора ПВП, температуру смеси поднимали до 70 °С и выдерживали в течение 6-8 часов. Полученную суспензию промывали водой (2-3 раза) и этиловым спиртом (2-3 раза) для удаления непрореагировавшего мономера и побочных частиц.

Степень набухания частиц полученных двухстадийным набуханием рассчитывали по формуле[139]:

$$\alpha = (D)/D_0, \quad (9)$$

где D_0 – исходный средний диаметр частиц; D – диаметр частиц после двухстадийного набухания и полимеризации. Для оценки диаметра до и после набухания использованы данные оптической микроскопии.

2.3.6 Эмульсионная полимеризация

Синтез ПММА частиц

Полимеризацию ММА проводили по методике, описанной в работе [26]. Базовая методика получения ПММА темплата заключалась в следующем: в реактор объемом 2-4 л заливали 1600-2500 мл воды и термостатировали при 70-90°C, при интенсивном перемешивании и продувании азотом, после чего добавляли 300-600 мл ММА и термостатировали еще 20-25 минут. После образования однородной эмульсии в реакционную смесь добавляли необходимое количество инициатора, предварительно

растворенного в 50 мл воды. В качестве инициатора использовали 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорид, персульфат аммония или персульфат калия. Начало полимеризации, определенное визуально по опалесценции реакционной смеси, оценивается как 2-5 мин после добавления инициатора. Количества реагентов, выходы и средние диаметры ПММА по результатам динамического рассеяния указаны в Таблице 1. При синтезе образца ПММА№2 MMA был пропущен через колонку $Al_2O_3-SiO_2$ (10-15% SiO_2) три раза для очистки мономера от ингибитора. Универсальная индикаторная бумага использовалась для оценки pH латексов после их длительного хранения (2-3 года).

Таблица 1 Условия синтеза частиц на основе ПММА и ПС методом эмульсионной полимеризации

№	Мономер	Объем мономера, (мл)/объемная доля мономера	Объем H_2O (л)	Масса инициатора (г)/молярная доля инициатор/мономер, %	Температура ($^{\circ}C$)	Скорость перемешивания, об/мин
1	ММА	300 (16 об.%)	1,6	1,5 (АМПАХ)/0,20	70	290
2	ММА	300 (16 об.%)	1,6	1,5 (АМПАХ)/0,20	70	350
3	ММА	430 (15 об.%)	2,5	2,2 (АПС)/0,24	70	330
4	ММА	310 (11 об.%)	2,5	4,65 (АПС)/0,70	80	340
5	ММА	620 (20 об.%)	2,5	2,31 (АПС)/0,17	70	330
6	ММА	350 (7 об.%)	2,5	2,31 (АПС)/0,54	70	350
7	ММА	390 (16 об.%)	2,0	2,5 (АМПАХ)/0,25	70	400
8	ММА	300 (13 об.%)	2,0	3,0 (АМПАХ)/0,39	80	340
9	ММА	390 (16 об.%)	2,0	3,98 (АМПАХ)/0,40	70	420
10	ММА	380 (16 об.%)	2,0	2,4 (КПС)/0,25	70	410
11	ММА	610 (20 об.%)	2,5	2,3 (АПС)/0,17	70	330
1	Стирол	170 (6%)	2,5	0,97 (АПС)/0,29	90	310
2	Стирол	170 (6%)	2,5	0,97 (АПС)/0,29	90	340
3	Стирол	170 (9%)	1,7	0,66 (КПС)/0,16	90	300
4	Стирол	170 (6%)	2,5	1,48 (АЦВК)/0,35	90	300
5	Стирол	170 (6%)	2,5	1,48 (АЦВК)/0,35	90	310
6	Стирол	60 (2%)	2,5	1,47(АЦВК)/1,00	90	350
7	Стирол	26 (1%)	2,0	0,34(АПС)/0,65	92	270
8	Стирол	160 (5%)	3,2	2(АПС)/0,63	90	350
9	Стирол	165 (5%)	3,2	1(АПС)/0,30	95	350
10	Стирол	165 (5%)	3,2	1(АПС)/0,30	95	350

*в синтезах ПС №7 и №8 использовался перегнанный стирол; в синтезах ПС №9 и ПС №10 суспензию продували азотом первые 30-60 мин

Синтез ПС частиц

Полимеризацию стирола проводили по методике, описанной в работе [28]. Базовая методика получения ПС темплата с разными размерами микросфер заключалась в следующем: в реактор объемом 3 л заливали 1600-2500 мл воды и термостатировали при

70-90°C, интенсивном перемешивании и продувании азотом, после чего добавляли 26-170 мл стирола (в ЭП в основном использовали неперегранный стирол, промытый NaOH и водой) и термостатировали еще 20-25 минут. После образования однородной эмульсии в реакционную смесь добавляли необходимое количество инициатора, предварительно растворенного в 50 мл воды. Начало полимеризации, определенное визуалью по опалесценции реакционной смеси, оценивается как 2-5 мин после добавления инициатора.

Образец E03 был синтезирован В.С. Семейкиной и Е. Воробьевой по следующей методике: в реактор заливали 3,2 л дистиллированной воды и 155 мл стирола (4,2 мас.%) через отверстия крышки, соединенной с верхнеприводной мешалкой с установленной скоростью перемешивания – 400 об/мин. Азот подавали через стальной капилляр в эмульсию в течении 1,5 часов в реактор термостатированный при 90°C. Отдельно растворяли 2,0 г АПС в 50 мл воды (1.4 мас.%) и добавляли в реактор, через 5 мин в реактор также добавили 1,0 г сульфита натрия растворенного в 50 мл воды. Реакцию проводили 24 часа и выход сухого вещества составил 62±5%.

2.4 Методика введения магнитных частиц в полимерные микросферы

Полимерные частицы центрифугировали в этаноле три раза по 20 мин на центрифуге ThermoFisher Heraeus Labofuge 200, после чего их переводили в бутанол-1 и центрифугировали в бутаноле еще три раза при тех же параметрах центрифугирования. Затем, по каплям, добавляли магнитную жидкость в толуоле, при воздействии ультразвука на сосуд объемом 5 мл в УЗ ванне VGT-1613QTD объемом 1,3 л с рабочей частотой ультразвуковых колебаний 40 кГц. Частицы подвергали ультразвуковой обработке не менее двух часов, после чего их отделяли центрифугированием три раза по 20 мин при 45 g от магнитных частиц, не закрепившихся на сферах. Частицы многократно промывали этанолом и водой, отделяя их постоянными магнитами (Nd-Fe-B) с силами на отрыв: 2,35; 8,62; 20,65 кг, выделяя при этом среднюю фракцию частиц. Для последующего окрашивания частиц их переводили в деионизованную воду, содержащую 0,5-1 мас.% Плуороник F-127.

2.4.1 Методика затравочной полимеризации

Затравочная полимеризация проводилась в растворе, состоящем из 20 мл спирта и 100 мл воды. Концентрация ПМЧ в исходной суспензии составляла 0,4 г/мл. В качестве мономера использовали метакриловую кислоту (5 мл), в качестве инициатора – АЦВК (0,05 г), стабилизатор – сульфосукцинат натрия (1,3 г). Синтез проводили 20 часов в термостатируемом стеклянном реакторе (0,28 л), снабженном верхнеприводной мешалкой со стальными лопастями, стальным капилляром для подачи азота и водоохлаждаемым

обратным холодильником. Температура составляла 75°C, скорость перемешивания 133 об/мин.

2.5 Методика введения красителей в полимерные микросферы

Флуоресцентные красители вводили в частицы диффузионным методом [140]. Красители растворяли в среде тетрагидрофурана или 2-этоксиэтанола и по каплям добавляли к известному количеству полимерных (или полимерно-магнитных) частиц диспергированных в деионизованной воде, содержащей 0,5 мас.% Плюроник F-127. Красители оставляли диффундировать в полимерные сферы при 40°C в течение 6-ти часов при постоянном перемешивании на шейкере UT - 4331S. Сферы отделяли магнитом и промывали водой несколько раз, после чего их переводили в деионизованную воду.

2.6 Набухание полистирольных частиц раствором олеата железа (III)

Синтез частиц полистирола проводили в термостатированном стеклянном реакторе (0,7 л), оснащённом механической мешалкой с тефлоновыми лопастями, обратным холодильником с водяным охлаждением, капилляром для подачи азота. Этанол (292 мл) и стабилизатор ПВП-40 (7,0 г) помещали в реактор до полного растворения, при непрерывной подаче азота через реакционную смесь и поддержании температуры на уровне 60°C в течение часа. Затем 2,4 г АИБН, растворенного в 88 мл стирола, добавляли в раствор ПВП-40 и в течение последующих трех минут температуру повышали до 70°C. Реакционную смесь выдерживали при 70°C при перемешивании 150 об/мин и непрерывной подаче азота в течение 18 часов. Образцы ПС очищали от олигомеров и избытка ПВП тремя циклами центрифугирования в этаноле, после чего частицы сушили в вакуумном сушильном шкафу при 55°C (-40 см рт.ст.). Затем 8 г предварительно вакуумированных полимерных частиц диспергировали в ультразвуковой ванне с 30 мл гексана и 50 мл этанола, после чего к суспензии по каплям и при интенсивном перемешивании на протяжении двух часов, добавляли смесь из тетрагидрофурана (10 мл) (и в некоторых синтезах – толуола (20 мл)), гексана (40 мл) и олеата железа III (5 г). Избыток олеата железа (III) удаляли декантацией. Набухшие олеатом железа полимерные частицы сушили под вакуумом при 45°C в течение 24-х часов, после чего их прокаливали при 500°C со скоростью нагрева 4°C/мин в течение 4 часов. Полученный образец был маркирован как Fe_xO_y m-sw.

Также, в качестве образца сравнения был получен образец без добавления набухающих агентов (толуол, тетрагидрофуран) по следующей методике: 8 г предварительно вакуумированных полимерных частиц диспергировали в 50 мл этанола, и к этой суспензии по каплям при интенсивном перемешивании добавляли 5 г олеата железа

(III), растворенного в гексане. Полученные таким образом полимерные шарики, смешанные с олеатом железа (III), сушили под вакуумом при 45°C в течение 24 часов, а затем прокаливали при 500°C со скоростью нагрева 4°C/мин в течение 4 часов. Образец был обозначен как Fe_xO_y m.

Образец композитных частиц (ПС/олеат железа (III)) подвергнутый термической обработке в токе аргона был получен следующим образом: 2,5 г сухих полимерных микросфер редицергировали в 25 мл этанола (95%). Отдельно растворяли 1 г олеата железа (III) в 10 мл ЭТЦ, после чего смешивали этот раствор с суспензией микросфер в этаноле. Обработывали полученную суспензию УЗ-ом при 40°C около 15 мин, частицы сушили в вакууме (-60 смНг), после чего частицы подвергали термической обработке в токе аргона в течении 30 мин при 200°C.

2.6.1 Синтез олеата железа (III) и условия его прокаливания

NaOH (7,1 г) добавляли в раствор, состоящий из 115 мл деионизированной воды, 400 мл этанола и 53 мл олеиновой кислоты. Раствор перемешивали в открытом стеклянном стакане 24 часа и затем высушивали под вакуумом (-40 см.рт.ст), после чего его трижды промывали ацетоном с помощью водяного насоса и вновь сушили по вакуумом. Олеат Fe (III) был получен, как описано в работе [141], путем взаимодействия хлорида Fe(III) и олеата натрия полученного как описано выше. Олеат натрия (36,5 г) смешивали с FeCl₃ (6,49 г) в 80 мл этанола 60 мл деионизированной воды и 240 мл гексана. Раствор нагревали до 45°C и выдерживали при этой температуре при перемешивании в течение двух часов. Затем, раствор олеата железа трижды промывали дистиллированной водой с помощью капельной воронки и концентрировали в вакуумном сушильном шкафу в течение двух дней. Полученное таким образом темно-красное вязкое вещество хранили в холодильнике. Образцы прокаленного олеата железа (III) были обозначены как Fe_xO_y 300/400/500, где число – температура прокаливания. Образцы прокаливали при 300°C, 400°C и 500°C соответственно, со скоростью нагрева 4°C/мин в течение 4 часов.

2.6.2 Получение наночастиц гематита методом осаждения с последующей пептизацией

1 г гексагидрата хлорида железа (III) растворяли в дистиллированной воде, перемешивая раствор с помощью магнитной мешалки. После растворения добавляли 10 мл водного аммиака с концентрацией 9,3 моль/л. Образовавшийся осадок 10 раз промывали водой путем декантации. К осадку, для пептизации, добавляли 25 мл 0,1 M HCl и оставляли прозрачный темно-красный раствор для перемешивания в течение 12

часов. Полученный таким образом коллоид сушили на воздухе при температуре 50°C в течение 24 часов в сушильном шкафу. Образец прокаливали при 500°C со скоростью нагрева 4°C/мин в течение 4 часов и обозначали как α -Fe₂O₃ p.

2.7 Синтез темплатного TiO₂

В пластиковой таре разминали керамической ступкой около 60 г предварительно высушенного порошка ПММА/ПС частиц. Отдельно, в пластиковом стакане на 100 мл смешивали 10 мл изопропилового спирта и 20 мл Ti(OiPr)₄ и пропитывали полученным раствором сухой порошок ПММА или ПС частиц. Полученный порошок ставили в закрытый эксикатор с парами воды и этанола при 50°C на 24 часа. Затем образец подвергали термической обработке в следующем режиме: скорость нагрева 4 °C/мин, время – 4 часа, конечная температура – 450-700°C. Условия синтеза, маркировка, а также количества темплата, прекурсоров и растворителя представлены в Таблице 2.

Таблица 2 Условия синтеза и характеристики темплатных образцов диоксида титана

Маркировка	Ti(OiPr) ₄ , мл	Изопропанол, мл	Темплат, г	Диаметр пор* в TiO ₂ , нм	Прокаливание, °C
TiO ₂ 200	20	10	ПММА№4/60	200±70	550
TiO ₂ 280	20	10	ПММА№3/60	280±120	500
TiO ₂ 330	20	10	ПММА№5/60	330±50	500
TiO ₂ 250	10	5	ПММА№2/30	250±50	500
TiO ₂ 90	5	10	ПС№3/15	90±20	700
TiO ₂ АЦВК	5	15	ПС№4/23	-	600

* Средний диаметр пор в TiO₂ оценили по снимкам РЭМ

Принцип получения структурированных пористых оксидов темплатным методом показан на Рисунке 13. Он заключается в пропитке коллоидного кристалла (опала) из полимерных микросфер, полученных эмульсионной полимеризацией мономера (метилметакрилата или стирола), алкоксидами металлов с последующей термической обработкой для удаления этих частиц. В результате формируется так называемый обратный опал – неорганический каркас (например, из диоксида титана) с пространственно-упорядоченными сферическими полостями одного размера.

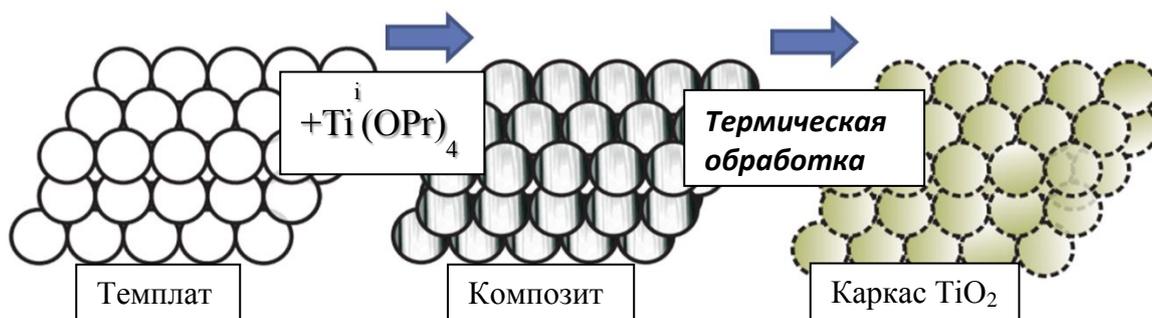


Рисунок 13 Схема получения макropористого оксида темплатным методом

Образец диоксида титана, модифицированный ТПАОН был получен следующим образом: в полипропиленовом стакане объемом 50 мл готовили раствор: 5 мл $Ti(OiPr)_4$ в 5 мл изопропанола перемешивали на магнитной мешалке при температуре $-5^{\circ}C$. Отдельно смешивали водный раствор ТПАОН (25% по массе, 0,0012 моль ТПАОН) с 10 мл изопропилового спирта. Затем спиртовой раствор ТПАОН быстро приливали к раствору $Ti(OiPr)_4$ при активном перемешивании (соотношения $Ti(OiPr)_4$ /ТПАОН (моль/моль) и $H_2O/Ti(OiPr)_4$ (моль/моль) составляли 13,0 и 2,52 соответственно). Далее, образец оставляли «стареть» в сушильном шкафу при $40-50^{\circ}C$, с герметично закрученными крышками. По истечении трех дней образцы досушивали при $50^{\circ}C$ на открытом воздухе для удаления спирта, а затем подвергали их термической обработке в следующем режиме: скорость нагрева $4^{\circ}C/мин$, 4 часа, $500^{\circ}C$. Темплатный образец TiO_2 , модифицированный ТПАОН получен следующим образом: предварительно растертый в порошок сухой ПММА темплат (16 г) помещали в широкую пластиковую тару объемом 300 мл и пропитывали раствором ТПАОН (1 мл 25% водного раствора) в 6 мл изопропилового спирта. Затем в отдельном пластиковом стакане на 50 мл смешивали 3 мл изопропилового спирта и 5 мл $Ti(OiPr)_4$ и быстро пропитывали им полученный на предыдущей стадии темплат ПММА. В результате образовывался влажный крупнозернистый порошок, который ставили в сушильный шкаф при $50^{\circ}C$ в закрытый эксикатор с парами воды и этанола (объемное соотношение 1:1) на 3 дня. Образец подвергали термической обработке в следующем режиме: скорость нагрева $4^{\circ}C/мин$, 4 часа, $500^{\circ}C$.

Маркировка образцов следующая:

1. KRONOClean 7000 - коммерческий фотокатализатор, активный под видимым светом (Kronos Titan GmbH, Германия)
2. TiO_2 ref – образец сравнения, получен гидролизом изопропоксиды титана водой
3. ТПА- TiO_2 250 – темплатный образец TiO_2 , модифицированный ТПАОН
4. ТПА- TiO_2 – образец TiO_2 , модифицированный ТПАОН

Темплатные макропористые образцы маркировали как TiO_2 X, где X – средний размер макропор.

2.8 Характеризация образцов

2.8.1 Определение размера и морфологии частиц

Снимки сканирующей электронной микроскопии (РЭМ) были получены Рудиной Н.А. на приборе JSM-6460LV (JEOL) с ускоряющим напряжением 15-20 кВ и к.х.н. Масленниковым Д.В. на микроскопе Hitachi TM 1000 с ускоряющим напряжением 15 кВ и максимальным увеличением 10 000.

Черно-белые снимки оптической микроскопии были получены автором на микроскопе Biomed-5 с использованием камеры Levenhuk M1000 Plus. Цветные снимки оптической микроскопии (и флуоресцентной микроскопии образца 17 ПС частиц, окрашенного цианиновыми красителями) с увеличением в 1000 раз были получены А.М. Гусаченко на микроскопе Axio Scope.A1 Carl Zeiss с использованием программного обеспечения AxiovisionLE.

Радиус частиц в суспензиях методом динамического рассеяния света определяли с помощью анализатора размера частиц ZetasizerNano ZS (Malvern Instruments) и PhotocorCompact Z. Параметры лазера PhotocorCompact Z: $\lambda = 638$ нм, $P = 25$ мВт. Измерения проводили в квадратной кювете, используя два режима, различающихся углами рассеяния 90° или 160° [142]. Из индекса полидисперсности (PDI), выдаваемого прибором, коэффициент вариации размера частиц рассчитывали по следующей формуле: $KB (\%) = (PDI)^{1/2} * 100$.

Исследование образцов 20.11.17 окрашенных красителями Су 5 и Су 5.5 методом конфокальной микроскопии проводил сотрудник Института молекулярной и клеточной биологии СО РАН к.б.н Шлома В. В. на конфокальном сканирующем лазерном микроскопе LSM 510 (Zeiss).

Измерение ММР проводили на высокотемпературном гель-хроматографе PL 220 с детекторами – рефрактометром и дифференциальным вискозиметром при температуре 160°C в 1,2,4-трихлорбензоле при потоке 1 мл/мин. Анализ полимеров проводится с использованием набора колонок Olexis. Для калибровки прибора использовались полиэтиленовые и полистирольные стандарты с узким ММР. Измерения и анализ ММР проводились в ИК СО РАН сотрудниками НТК по исследованиям в области каталитической полимеризации.

2.8.2 Обработка снимков микроскопии с помощью методов глубокого машинного обучения

Для определения распределения частиц по размерам на снимках микроскопии было использовано программное обеспечение LabelMe для разметки частиц, после чего файлы с разрешением «.json», полученные в программе LabelMe[143], загружали на сервис ParticlesNN в телеграмме [144],[145]. Полученные результаты при необходимости корректировались вручную в программе LabelMe. На Рисунке 14 схематически показана последовательность действий проводимых для обработки изображений, состоящая из следующих пунктов: маркировка частиц на снимке; загрузка данных в сервис; обучение нейронной сети; распознавание объектов на изображении нейронной сетью; загрузка

результатов обработки; ручная коррекция контуров; статистическая обработка данных[145].



Рисунок 14 Схема обработки изображений полимерных частиц с использованием нейронной сети

2.8.3 Методика оценки выхода продукта

Для расчёта выхода полимера измеряли начальный и конечный объем реакционной смеси и вычисляли методом гравиметрии концентрацию сухого вещества в конечном продукте (г/мл), считая, что весь стабилизатор остается в продукте, а массу инициатора не учитываем, считая, что она во всех синтеза примерно одинаковая. Плотность стирола и дивинилбензола-80 принимали равными 0,91 г/мл.

2.8.4 Методика определения содержания остаточной гель-фракции

Содержание остаточной гель-фракции определяли экстрагированием толуолом в аппарате Сокслета. Образцы полимерных частиц для экстракции предварительно центрифугировали и промывали этанолом, после чего сушили под вакуумом при 60°C в течении 24 часов. Беззольный бумажный фильтр отдельно высушивали в этих же условиях. Подготовленный фильтр взвешивали и фиксировали массу (m_1), после чего взвешивали навеску полимерных частиц на фильтре (m_2). Бумажный фильтр с взвешенным образцом полимерных частиц осторожно помещали в экстрактор с помощью пинцета. Аппарат Сокслета нагревали так, чтобы толуол стекал с обратного холодильника в экстрактор. Экстракцию каждого образца проводили 20 часов после закипания толуола. После экстракции бумажный фильтр извлекали из экстрактора и сушили в вакуумном шкафу при 60°C в течении 24 часов. После сушки фильтр оставляли на воздухе в течении трех часов, после чего вновь взвешивали (m_3). Содержание гель-фракции рассчитывали по формуле:

$$G = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100\%. \quad (10)$$

2.8.5 Получение кинетических кривых роста частиц полистирола

Эксперименты с отбором проб проводили следующим образом: с помощью капилляра из нержавеющей стали, наконечника для дозатора и груши из реактора отбирали пробу в диапазоне 0,5-1,5 мл, и помещали ее в стеклянную фиалу, содержащую 0,1 мл раствора гидрохинона (1 мас.%) в этаноле, после чего стеклянные фиалы охлаждали льдом и хранили в затемненном ящике в холодильнике для проведения дальнейших исследований.

Для получения данных о зависимости концентрации сухого продукта от времени, в предварительно взвешенные эппендорфы были отобраны одинаковые объемы реакционной смеси (0,200 мл) из каждой пробы (по три измерения для каждой пробы). Пробы высушивали в сушильном шкафу при $T = 40^{\circ}\text{C}$ в течение ~ 2 -х суток, после чего измеряли массу сухого вещества.

Для получения данных о размере и морфологии частиц с помощью оптического микроскопа (Axio Scope.A1 Carl Zeiss с использованием программного обеспечения AxiovisionLE или/и микроскопа Biomed-5 с использованием камеры Levenhuk M1000 Plus) делали снимки каждой пробы с увеличением в 1000 раз.

2.8.6 Методика проведения термического анализа

Термический анализ образцов ПМЧ проводили в ИК СО РАН с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter фирмы NETZSCH. Данный прибор сочетает методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ).

Исследование образцов ПМЧ на основе ПС-ДВБ микрогеля ($m = 2,0$ - $2,05$ мг) проводила Николаева О.А (ИК СО РАН). в Pt/Rh тиглях в воздушной атмосфере. Скорость подачи воздуха в камеру образца составила 30 мл/мин. В весовой блок подавали инертный газ (аргон) со скоростью 20 мл/мин. Образец нагревали со скоростью $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ от комнатной температуры до 50°C и выдерживали при данной температуре 60 минут. Далее проводили программируемый температурный нагрев со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 800°C .

Исследование образца слабосшитого образца ПС частиц (02) проводила Литвак Г.С. в тигле из корунда в атмосфере аргона. Скорость нагрева образца составляла $2,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ от комнатной до 550°C . Масса навески составляла 20 мг.

2.8.7 Испытания образцов ПМЧ в условиях планарного иммуноанализа

¹Испытания образцов проводились сотрудниками компании «Айвок» (¹Данная работа была проведена П.В. Шалаевым: Шалаев П.В., Бондина Е.В., Санькова Н.Н., Пархомчук Е.В., Долгушин С.А. Синтез и экспериментальное исследование жидких дисперсий магнитных флуоресцентных полистирольных микросфер. Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. Т.23. №1. С.108–121).

Для получения флуоресцентных изображений спектрально-кодированных микросфер была разработана экспериментальная установка, схема которой приведена в Приложении И. Образец суспензии микросфер помещался в оптическую ячейку и освещался лазером. Для возбуждения флуоресценции использовался лазер с длиной волны 635 нм CPS635F (Thorlabs Inc., США). Для регистрации флуоресценции использовались полосовые фильтры 661/20 нм и 700/13 нм BrightLine (Semrock, США), для Cy5 и Cy5.5 соответственно. Для получения флуоресцентных изображений микросфер использовались высокочувствительная ПЗС-камера Kingfisher 6MP (Raptor Photonics, Великобритания) и 20-кратный объектив микроскопа. Анализ полученных изображений проводился с использованием программы ImageJ. Для оценки магнитных свойств частиц проводился также анализ образцов в анализаторе QuattroPlex (ООО «Айвок», Россия). Прибор предназначен для мультиплексного иммунофлуоресцентного анализа на основе магнитных спектрально-кодированных микросфер. В ходе анализа микросферы иммобилизуются в проточной ячейке при помощи магнита, после чего осуществляется получение флуоресцентных изображений в разных каналах флуоресценции. На основе получаемых изображений можно сделать выводы о магнитных свойствах частиц [146].

2.8.8 Характеризация материалов на основе оксидов железа

Рентгенофазовый анализ (РФА) прокаленных образцов проводили на дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) с длиной волны CuK α 0,15418 нм в интервале углов 20-70 (2θ). Шаг сканирования составил 0,05°, время накопления в точке - 5 секунд. Использованные номера карточек баз данных (ICDD PDF): 33-664 – для гематита, 19-0629 – для магнетита, 25-1402 – для маггемита-Q. Морфологию прокаленных образцов изучали на растровом электронном микроскопе JSM-6460LV (“JEOL”, Япония). Оценка чувствительности к магнитному полю постоянного магнита проводилась с использованием двух магнитных дисков Nd-Fe-B: первого с размерами 6x6 мм и силой на отрыв 1,12 кг и второго размерами 25x20 мм и силой на отрыв 20,65 кг. Изображения просвечивающей микроскопии были получены на микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Термогравиметрический анализ (NETZSCH STA 449C)

проводился на воздухе со скоростью нагрева 2,5 К/мин до 800°C, при этом масса образца олеата железа (III) составляла 13,5 мг, в то время как масса частиц ПС, набухших олеатом железа (III), составляла 15,1 мг. Продукт пептизации (коллоидный предшественник α -Fe₂O₃ р) изучали методом динамического рассеяния света с использованием прибора Photocor CompactZ (“Фотокор”, Россия).

2.8.9 Характеризация образцов макропористого диоксида титана

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометрах Bruker D8 Advance (2011, Германия), Siemens D500 (Германия) и X’tra (Thermo, Швейцария). Съёмки выполняли с шагом по $2\Theta = 0,05^\circ$ и временем накопления сигнала 1-3 с в каждой точке, с применением линейного детектора Lynxeye (1D). Для записи спектров использовалось монохроматизированное CuK α -излучение ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Исследование химического состава поверхности фотокатализатора было проведено на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Германия). Калибровка шкалы энергий связи (Есв) производилась методом внутреннего стандарта по пику Ti2p $3/2$ титана (Есв = 459.0 эВ). Форма пиков аппроксимировалась симметричной функцией, полученной умножением функций Гаусса и Лоренца.

Текстурные характеристики носителей и катализаторов изучали с помощью адсорбции азота при температуре жидкого азота -196 °С на приборе ASAP-2400 (“Micromeritics”, США).

Оптические свойства фотокатализаторов изучали на УФ-Вид спектрометре Cary 100 (Varian) с интегрирующей сферой Labsphere DRA-CA-30I со стандартным образцом сравнения USRS-99-010 отражение которого принималось за 100 %. Диапазон сканирования 200-800 нм с разрешением 2 нм и шагом сканирования 1 нм. Образец в виде порошка помещался в 2 мм кварцевую кювету.

Элементный HCNS-состав жидких и твердых образцов определяли на HCNS-О анализаторе VARIO EL CUBE (Elementar Analysensysteme, Германия). Проба анализировалась не менее трех раз с последующим усреднением полученных данных.

Химический состав определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием спектрометра Thermo Scientific EDS с детектором Silicon Drift Ultra Dry 30, установленным на электронном микроскопе Hitachi S-3400N. Прокаленные образцы перед измерениями прессовали в таблетки размером 1-2 см². Спектры ЭДС обрабатывали с использованием программного пакета Noran Spectral System. Остаточное давление составляло около 0,01 Па. Измерения проводили в 5-6 репрезентативных точках для каждого образца.

Термический анализ проводили на приборе NETZSCH STA 449C (Германия) в воздушной атмосфере. Масса навески составляла 20 мг.

Свойства поверхности образцов были также исследованы методом низкотемпературной ИК-Фурье-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода. Для регистрации ИК-спектров образец прессовали в таблетку площадью 2 см^2 , общим весом 35-45 мг. Таблетку помещали в ИК-кювету и прокаливали в вакууме в течение 1 часа при температуре 400°C и давлении остаточных газов не менее 10^{-4} Торр. Адсорбцию CO проводили при -196°C и давлении от 0.1 до 10 Торр. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Shimadzu FTIR-8300 в области $400\text{-}6000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} и накоплением 400 сканов. Полученные спектры в шкале поглощения нормировали на оптическую толщину таблеток. Анализ ИК-спектров проводили разложением соответствующих ИК полос на индивидуальные гауссовы компоненты. Концентрации различных центров определяли из интегральных интенсивностей наблюдаемых характеристических полос поглощения с использованием коэффициентов интегрального поглощения: 1.1 см/мкмоль для полосы при 2212 см^{-1} , 1.7 см/мкмоль для полосы при 2178 см^{-1} [147].

2.8.10 Условия проведения фотокаталитических испытаний

Фотокаталитическую активность образцов исследовали в тестовой реакции окисления паров ацетона по стационарным параметрам в проточной установке под действием видимого излучения. Часть испытаний была выполнена к.х.н. Селищевым Д.С. (ИК СО РАН). Основными контролируемыми параметрами при работе установки являются: температура проведения реакции, объемная скорость потока реакционной смеси, концентрация реагента и влажность в потоке. Изучение кинетики окисления паров ацетона проводили при следующих параметрах: объемная скорость потока – $0,065\text{-}0,069 \text{ л/мин}$, относительная влажность – $20 \pm 1 \%$, температура реактора – $40\text{-}45^\circ\text{C}$, давление паров ацетона в конечной реакционной смеси – $550 \pm 50 \text{ млн. д. атм}$. В качестве источника видимого излучения использовали светодиод с максимумом интенсивности при $\lambda \sim 450 \text{ нм}$ и полушириной полосы испускания на полувысоте равной 20 нм , мощностью излучения $140,1 \text{ мВт/см}^2$ (измеряли с помощью спектрорадиометра ILT-950 фирмы International Light Technology). Спектр симметричный и имеет максимум при 450 нм .

Концентрацию CO_2 анализировали по изменению площади полосы поглощения, соответствующей данному веществу, на ИК спектрах. Мерой фотокаталитической активности образцов являлась стационарная скорость образования CO_2 , которую рассчитывали по следующей формуле:

$$W = \Delta C * U \quad (11)$$

где W – скорость образования CO_2 (мкмоль/мин); ΔC - разность концентраций CO_2 между конечной и исходной реакционной смесью (мкмоль/л); U - объемная скорость (л/мин).

Для проведения экспериментов образцы наносили из водной суспензии на стеклянные подложки площадью $9,1 \text{ см}^2$ с целью получения равномерного слоя образца с поверхностной плотностью 2 мг/см^2 . Водную суспензию готовили путем добавления 5 мл дистиллированной воды к навеске образца массой 228 мг с последующей обработкой в ультразвуковой ванне в течение 10 минут для равномерного распределения частиц образца в суспензии.

Обсуждение результатов

Глава 3. Исследование механизма формирования полимерных частиц

3.1 Дисперсионная полимеризация стирола в отсутствии кросс-мономера или при его небольших количествах в реакционной смеси

3.1.1 Воспроизводимость размера и морфологии в дисперсионной полимеризации

Существует два взаимозависимых предположения, которые обычно принимают относительно механизма ДП: 1 – при достижении конверсии 0-2% количество частиц перестает изменяться; 2 – коагуляция прекращается после заполнения поверхности частиц стабилизатором [110]. Модель, основанная на таких предположениях, описывает случаи, в которых получают идеальные монодисперсные частицы при условии, что контролируются ключевые параметры, а именно, полное покрытие растущих частиц эффективным стабилизатором в любой момент времени и постоянный доступ стабилизатора. Вышеупомянутые предположения привели к представлению, что период зародышеобразования частиц обычно длится от нескольких секунд до нескольких минут после начала инициирования полимеризации. Далее будет показано, что в ДП, зародышеобразование, если мы определим его как стадию, на которой образуется большинство стабильно растущих ядер новой фазы, может длиться до нескольких часов, и частицы при этом будут оставаться монодисперсными ($KV \leq 5\%$) или, по крайней мере, квази-монодисперсными ($KV \leq 16\%$).

Строго говоря, монодисперсными считаются частицы, у которых KV размера менее 3%, хотя часто, в случае полимерных коллоидных частиц, монодисперсными называют частицы, KV которых лежит в диапазоне 1-5%. Используется также термин квази-монодисперсные частицы, т.е. такие частицы, у которых KV менее 16% [148]. Описанные в данной работе образцы частиц, полученные методами ДП или ОП имеют KV выше 3%.

В последние годы появились экспериментально обоснованные свидетельства того, что длительность и интенсивность коагуляции на начальных стадиях роста частиц может быть значительно увеличена даже в случае ЭП[149], где присутствует существенный вклад электростатических взаимодействий при стабилизации. Кроме того, было показано, что коагуляция частиц в ЭП может продолжаться ≥ 100 мин при получении монодисперсного латекса в конечном продукте[150]. В случае ДП, в условиях стерической стабилизации, особенно в “плохих” растворителях, следует ожидать еще более длительного периода коагуляции.

В ДП воспроизводимость размера частиц сильно зависит от конфигурации реактора, режима перемешивания, растворимости стерического стабилизатора в реакционной смеси и типа растворителя[63]. На снимках РЭМ с помощью нейросети было измерено несколько сотен частиц, полученных в смеси этанол/2-этоксиэтанол (Приложение К), и при увеличении числа измеряемых частиц гистограмма не приближается к нормальному распределению, а напротив, становится все более смещенной (Рисунок 15). Коэффициент вариации частиц, при увеличении числа частиц уменьшается. Для частиц с низким коэффициентом вариации распределение частиц не является непрерывным.

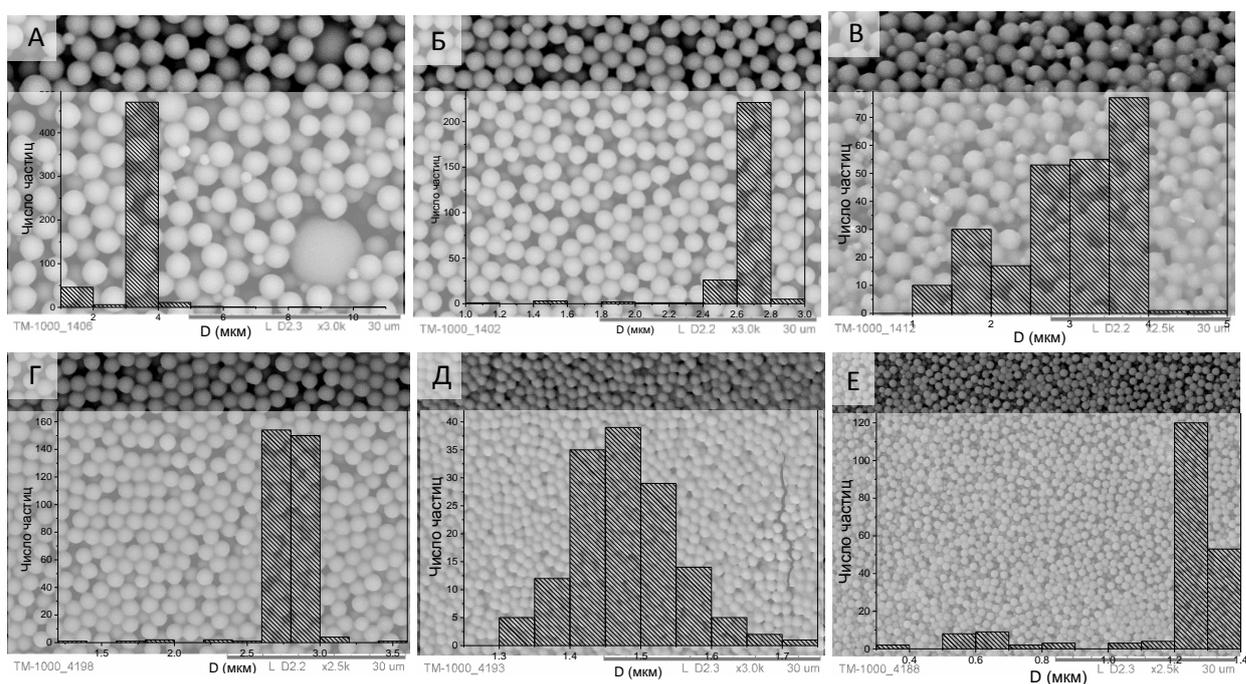


Рисунок 15 Снимки РЭМ и гистограммы распределения по размерам ПС частиц в образцах ПС-ПВП-10е_2,5/9,6/15,4/0 (А), ПС-ПВП-40е_2,5/9,6/15,4/0 (Б), ПС-ПВП-360е_2,5/9,6/15,4/0 (В), полученных с 9,6 мас.% ПВП и в образцах ПС-ПВП-10е_2,5/21,7/15,4/0 (Г) ПС-ПВП-40е_2,5/21,7/15,4/0 (Д), ПС-ПВП-360е_2,5/21,7/15,4/0 (Е), полученных с 21,7 мас.% ПВП. Условия синтеза приведены в Таблице Б.1 Приложения Б.

Из снимков РЭМ (Рисунок 16) образцов, полученных методом ДП в «хорошем» растворителе – бутаноле-1, видно, что при одинаковых или схожих условиях синтеза наблюдается очень широкий разброс в распределениях частиц по размерам. В целом, исходя из данных РЭМ и оптической микроскопии можно отметить, что для частиц в «хорошем» растворителе практически не достигается нормальное распределение частиц по размеру, что свидетельствует в пользу коагуляции и зародышеобразования на протяжении достаточно длительного времени, а также связи скорости и длительности

коагуляционного роста с гидродинамическим режимом перемешивания в процессе синтеза. Как правило, добавление небольшого количества кросс-мономера (0,1-0,5 мас.%) позволяет получить более монодисперсный и стабильный по отношению к коагуляции продукт, улучшая воспроизводимость размера частиц. Кроме того, при относительно низких выходах полимера (<70%), особенно в присутствии небольших количеств кросс-мономера и/или в условиях многостадийной подачи инициатора, в продукте иногда наблюдаются частицы с неровной поверхностью, бугорками (Рисунок 16, Рисунок 17), а также частицы с бидисперсным распределением по размерам (Рисунок 17).

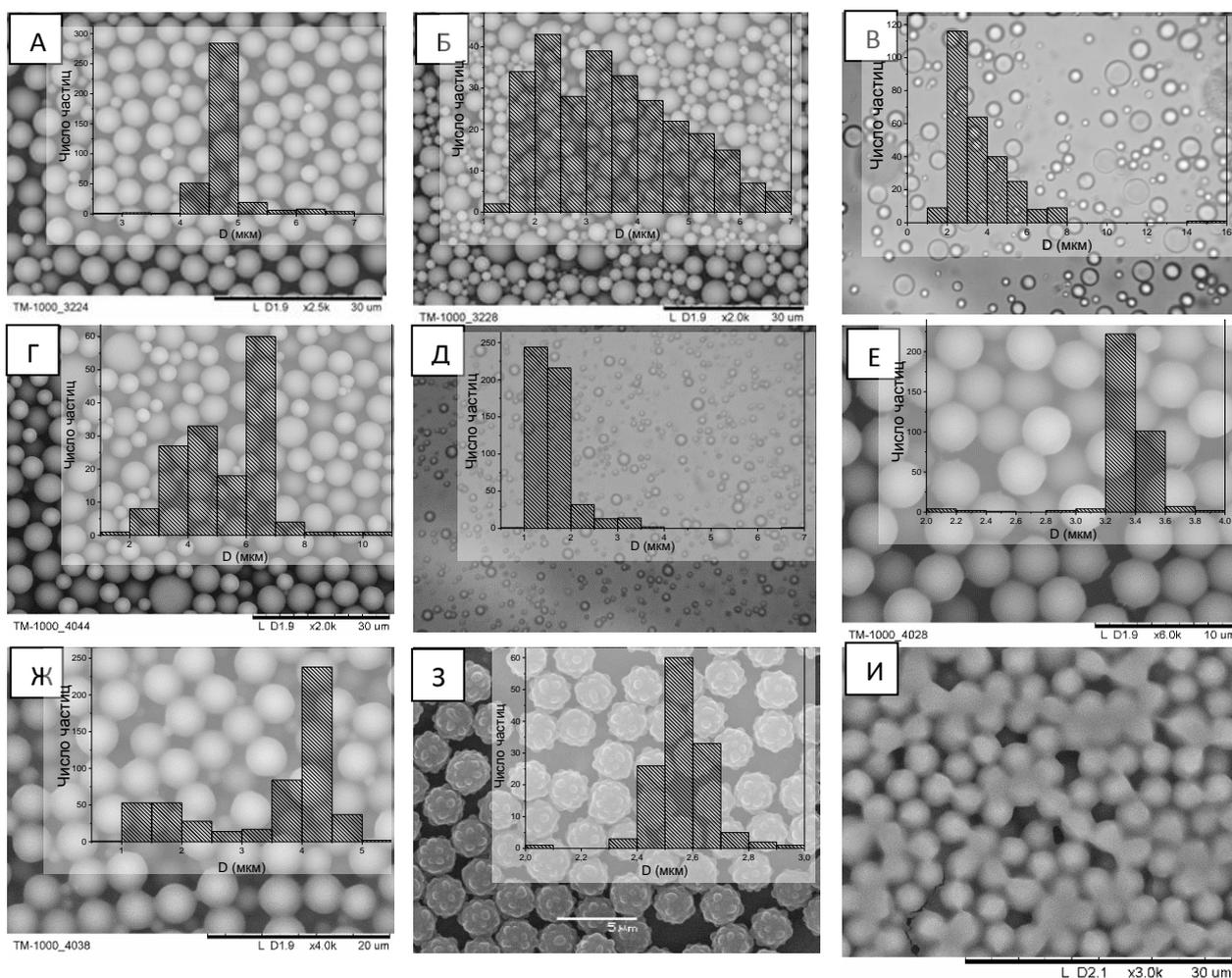


Рисунок 16 Снимки СЭМ, оптической микроскопии и гистограммы распределения по размерам образцов ПС, полученных методом ДП в бутаноле-1 без ДВБ – ПС-ПВП-40b_2,2/10,6/17/0 (А), ПС-ПВП-40b_2,2/11,0/25/0 (Б), ПС-ПВП-40b_2,2/11,0/17/0 (В), ПС-ПВП-40b_1,3/11,0/17/0 (Г), ПС-ПВП-40b_3,3/11,0/17/0 (Д), ПС-ПВП-40b_1,1/11,0/17/0 (Е), ПС-ПВП-40b_1,3/11,0/17/0 (Ж) и с небольшим количеством ДВБ – ПС-ПВП-40b_1,5/15,4/17/0,2 (З); ПС-ПВП-40b_1,5/15,4/21/0,24 (И). Увеличение объектов на снимках оптической микроскопии (В, Д) – 1000х. Условия синтеза приведены в таблице Б.2 Приложения Б.

В целом, для ДП характерно наличие относительно более мелкой фракции частиц в образцах. В данной работе было также отмечено, что при небольших количествах кросс-мономера ($< 0,5$ мас.%), особенно в условиях относительно низкого выхода, часто получаются частицы с бидисперсным распределением частиц по размерам (Рисунок 17). Однако при воспроизведении тех же условий синтеза, но при большем выходе полимера, чаще всего получаются гладкие частицы. При этом, принято считать, что небольшие количества кросс-мономера не влияют на морфологию частиц. В этой связи, была предложена гипотеза, согласно которой происходит вторичное зародышеобразование мелких частиц, которые поглощаются более ранними крупными ядрами. Поэтому итоговые частицы могут иметь бидисперсное распределение частиц по размерам и/или неровную поверхность, если сглаживание формы до гладкой сферической не произошло (Рисунок 17).

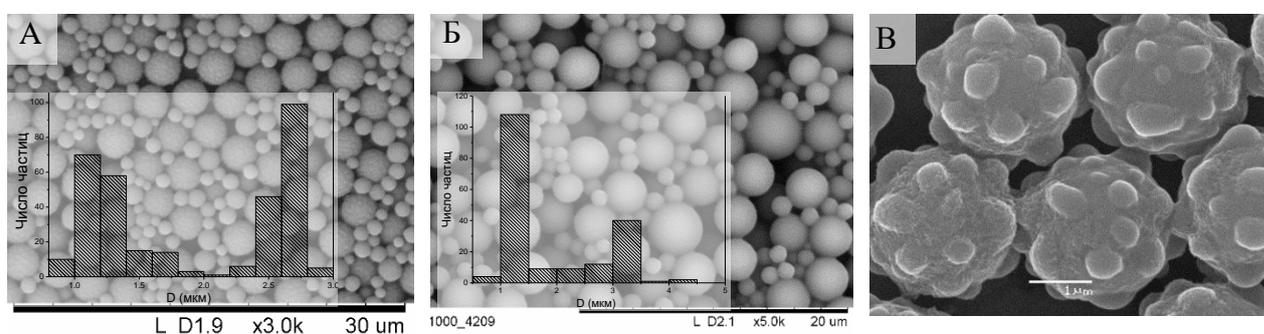


Рисунок 17 Образцы ПС с негладкой поверхностью или/и бидисперсным распределением частиц по размерам ПС-ПВП-40е_2,1/8,7/26/0,29 (А); ПС-ПВП-40е_2,9/8,5/19/0,21 (Б); ПС-ПВП-40б_1,5 /15,4/17/0,2 (В). Условия синтеза образцов приведены в таблице Б.2 Приложения Б.

Примечательно, что прямое наблюдение несшитых ПС частиц с помощью оптической микроскопии показывает, что им также может быть присуща морфология с неровностями и бугорками на поверхности, по крайней мере, на начальных стадиях роста частиц (Рисунок 18). Однако, в отличие от сшитых частиц, их поверхность способна легко сглаживаться при нагревании или просто при хранении в хорошем растворителе. Это сглаживание поверхности аналогично процессу, который широко используется в так называемом «методе коллоидного слияния», суть которого состоит в изменении шероховатости поверхности композитных коллоидных частиц путем изменения концентрации «хорошего» растворителя в среде [120].

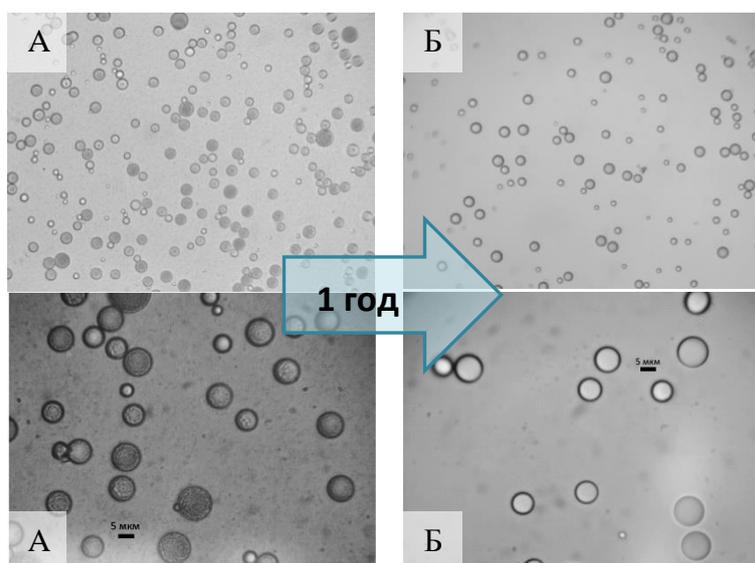


Рисунок 18 Снимки оптической микроскопии несшитых частиц ПС (400х и 1000х): через 180 мин после инициирования полимеризации (А) через год хранения образца при 25°С в 1-бутаноле (Б). Изображения демонстрируют, как при хранении нерегулярная структура частиц с бугорками на поверхности меняется на однородную и гладкую. Частицы получали в 1-бутаноле с использованием стабилизатора ПВП-40. Экспериментальные условия синтеза образца были идентичны условиям получения образца ПС-ПВП-40b_2,5/9,6/15,4/0 (Таблица Б.1, Приложение Б).

В настоящей работе негладкая морфология поверхности частиц была наиболее типичной для образцов, полученных в бутаноле-1, что вероятно связано с более высокой вязкостью среды и, следовательно, замедленной коагуляцией и зародышеобразованием, а также низкой эффективностью стабилизации из-за более низкой растворимости ПВП в среде. Эти результаты указывают на важную роль вязкоупругих взаимодействий при слиянии частиц за счет коагуляции. Несферическая форма несшитых частиц встречается значительно реже, поскольку частицы способны достаточно быстро сглаживаться, стремясь обрести сферическую форму, особенно при достаточно высокой температуре и/или в хорошем растворителе.

Рисунок 19 А иллюстрирует зависимость размера частиц от выхода полимера в процессе ДП, в средах с разной диэлектрической проницаемостью, для двух азоинициаторов: АИБН – неполярного инициатора, хорошо растворимого в мономере и продуктах полимеризации и АЦВК – полярного инициатора, плохо растворимого в мономере и продуктах полимеризации. Из графика видно, что размер частиц сильно зависит от выхода полимера в случае системы АИБН-этанол-стирол, но практически не зависит для системы АЦВК-этанол/вода-стирол, для которой размер, по сути, определен на ранних стадиях конверсии мономера (что соответствует выходу полимера менее 10%),

как это и предсказывает современная теория. Однако система с АИБН не описывается в рамках этой теории, и как выше уже упоминалось, по-видимому имеет тенденцию к более длительной коагуляции.

В то же время небольшая разница в длительности периода коагуляции частиц очевидно приводит к значительному изменению размера частиц при том же самом или близком выходе, поскольку размер конечных частиц зависит не только от выхода полимера, но и от других факторов, например, гидродинамического режима, от молекулярной массы полимерных цепей, растворимость которых отличается для разных температур даже при фиксированной раствороимости среды. В целом, чем ниже доля стабилизатора и чем он менее эффективен в данных условиях, тем более невоспроизводимым будет размер частиц[63]. Далее будет показано, что молекулярная масса стабилизатора также имеет значение для воспроизводимости размера частиц. Для системы ПВП-40/АИБН/стирол/этанол воспроизводимость размера, в случае перемешивания с помощью верхнеприводной мешалки, повышается при использовании ≥ 14 мас.% стабилизатора. При меньшей доле стабилизатора в реакционной смеси (в условиях одинаковых/близких выходах сухого вещества) могут получаться разные размеры частиц в конечном продукте, так, например, при воспроизведении образца ПС-ПВП-40е_2,5/9,6/15,4/0 при выходах 82 ± 5 , 83 ± 5 , 66 ± 7 были получены следующие размеры частиц $2,64 \pm 0,2$, $1,79 \pm 0,2$ и $4,65 \pm 0,3$ мкм соответственно.

В литературе помимо стерических стабилизаторов с молекулярными массами 10 000-300 000 г/моль также довольно широко используются так называемые составители – вещества различной химической природы с молекулярными массами порядка 100-500 г/моль (чаще всего АОТ, оксиэтилированные нонилфенолы, Аликват 336, цетиловый спирт и др.), которые предположительно способствуют получению более монодисперсного продукта [62]. Однако, значимость составителей при получении монодисперсного продукта оспаривалась в работе [151], где были получены одинаковые частицы как в присутствии, так и в отсутствии составителей. Стоит отметить, что эта же группа авторов продолжали впоследствии использовать составители при синтезе полимерных частиц [152], и в целом, применение составителей широко практикуется и в настоящее время[153–155]. Тем не менее, многочисленные экспериментальные данные, в том числе полученные в данной работе, указывают, что введение дополнительных составителей в систему – это не обязательное условие получения монодисперсных частиц методом ДП [156–158],[60]. На Рисунке 19 Б показаны размеры частиц и выходы сухого вещества в синтезах с использованием составителей. При

этом никакого существенного влияния таких добавок на распределение частиц по размерам отмечено не было.

В то же время, мы не можем утверждать, что состабилизаторы не оказывают влияния на распределение частиц по размерам, и очевидно, что свойства реакционной системы могут изменяться при их добавлении, в связи с чем необходимы дальнейшие исследования и не только на качественном уровне.

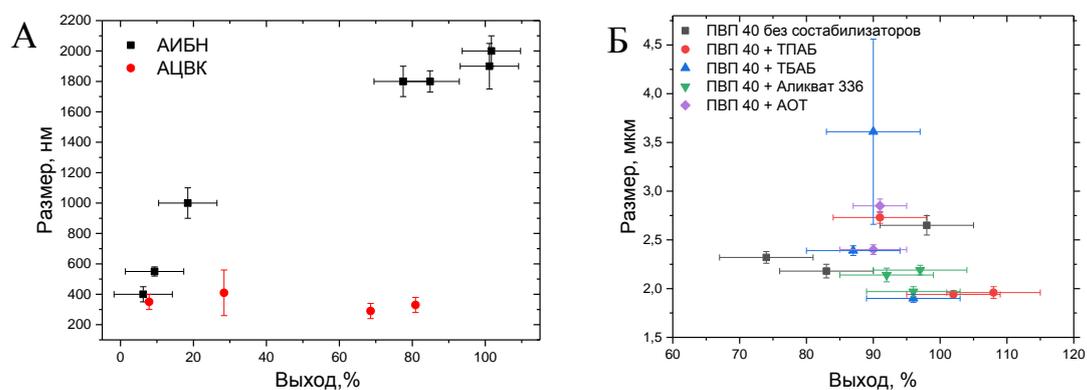


Рисунок 19 График зависимости размера частиц ПС от выхода полимера для системы инициированной АЦВК или АИБН при 70°C (А). Здесь каждая точка соответствует отдельному синтезу. Условия синтеза образцов описаны в разделе 2.3.1 экспериментальной части. Размер ПС частиц (ПС-ПВП-40е_3,0/7,0/25/0), полученных в присутствии состабилизаторов, в зависимости от выхода полимера к 20 часу после начала инициирования (Б). Условия синтеза образцов: этанол/2-этоксиэтанол (5:1, об./об.), ПВП-40/стирол = 7 мас. %, АИБН/стирол = 3,0 мас. %, стирол/дисперсионная среда = 25 об.%, со-стабилизаторы – ТПАБ/стирол = 2,4 мас. %, ТБАБ/стирол = 2,4 мас. % или Аликват 336/стирол = 3,8 мас. %, АОТ/стирол = 1,6 мас.%, 74°C, число оборотов верхнеприводной мешалки варьировалось в диапазоне 140-200 об/мин. Здесь каждая точка соответствует отдельному эксперименту.

3.1.2 Рост частиц в присутствии ПВП стабилизаторов в среде этанола/2-этоксиэтанола

Для изучения скорости частиц ПС и характера морфологических изменений в ДП с использованием различных стерических стабилизаторов были проведены исследования проб, отобранных из реактора полимеризации[159]. На снимках оптической микроскопии (Рисунок 20) показаны частицы, которые были отобраны из реактора в разные промежутки времени после начала ДП с использованием стерического стабилизатора ПВП-40 (в Приложении Л приведены снимки для стабилизаторов ПВП-10 и ПВП-360). Для всех трех исследованных ПВП стабилизаторов, независимо от молекулярной массы,

на начальных стадиях полимеризации (200-500 мин) наблюдается более широкое распределение частиц по размерам, чем в конечных пробах.

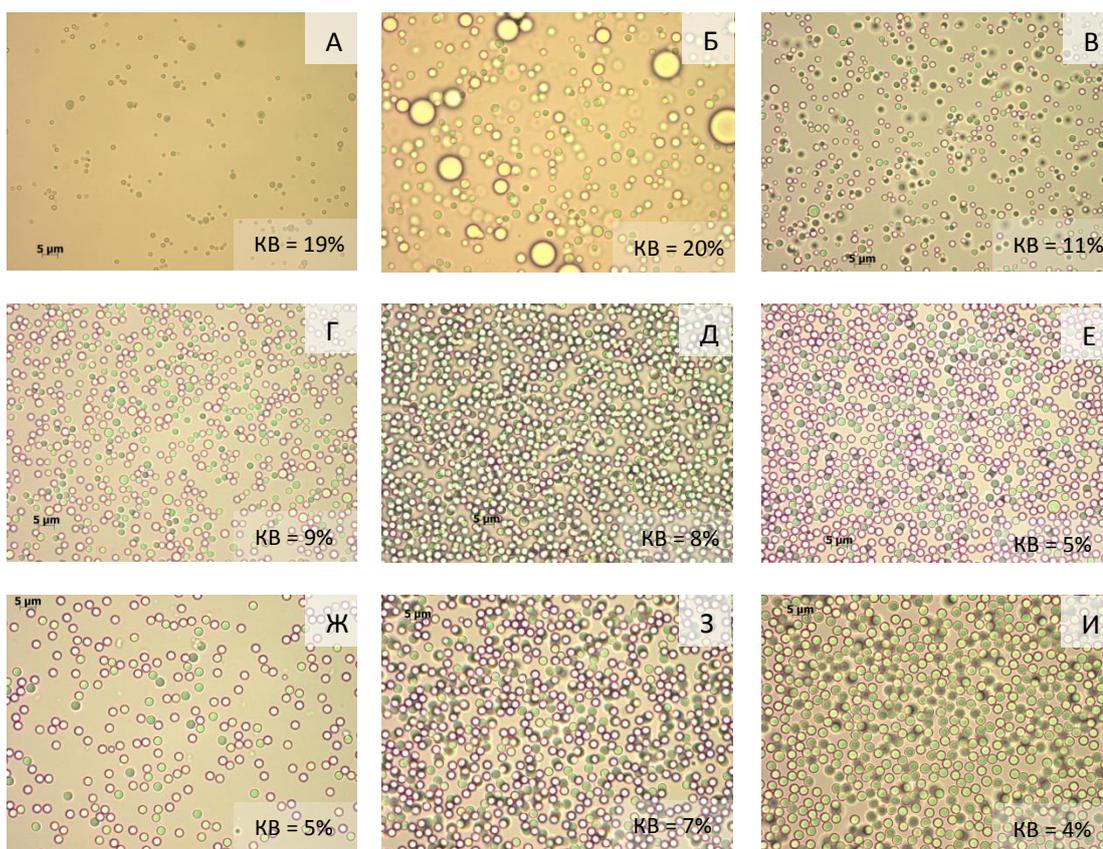


Рисунок 20 Влияние времени синтеза на размер и морфологию частиц согласно методу оптической микроскопии для образца ПС-ПВП-40е_{2,5/9,6/15,4/0}: 17 (А), 32 (Б), 62 (В), 122 (Г), 182 (Д), 242 (Е), 280 (Ж), 420 (З) и 1440 (И) минута после начала инициирования. Увеличение на всех снимках одинаковое – 1000х. Условия синтеза образцов приведены в Таблице Б.1 Приложения Б.

На Рисунок 21 показаны кинетические кривые роста размера частиц в ДП с использованием стабилизатора ПВП с различной молекулярной массой. Видно, что характер роста частиц существенно не различается для трех типов стабилизаторов и, по-видимому, подчиняется одному и тому же закону. Методом оптической микроскопии можно наблюдать, что после инициирования, вплоть до трех-шести часов (в зависимости от молекулярной массы полимерных частиц, растворимости среды и температуры), частицы изменяются таким образом, что размеры частиц в каждом последующем измерении соответствуют частицам, которые могли бы получиться при слиянии двух частиц на предыдущей стадии. При этом, несмотря на длительный период коагуляции в итоговом продукте мы видим монодисперсные (например, KB = 4 и 5 для образцов ПС-ПВП-40е_{2,5/9,6/15,4/0} и ПС-ПВП-40е_{2,5/14,6/15,4/0} соответственно) или квази-

монодисперсные частицы (например, КВ = 8 для ПВП-40е_2,5/9,6/15,4/0 и ПВП-40е_2,5/14,6/15,4/0).

Наиболее высокая скорость роста наблюдается для частиц, получаемых в присутствии относительно низкомолекулярного стабилизатора – ПВП-10, для всех трех исследованных концентраций стабилизатора. В случае 14,6 и 21,7 мас.% ПВП можно заметить, что частицы с ПВП-40 растут быстрее частиц с более высокомолекулярным стабилизатором – ПВП-360 (Приложение М). Однако, как видно из графика (Рисунок 21), при более низкой доле стабилизатора ПВП-360 (9,6 мас.%) в реакционной смеси, возможно повышение относительной скорости роста таких частиц. В работах других авторов уже отмечалось, что при увеличении молекулярной массы стабилизатора, размер итоговых частиц в продукте, как правило, увеличивается, но в случае стабилизаторов ПВП-360 и ПВП-40, при низкой доле стабилизаторов в смеси, могут получаться частицы близких размеров [160],[63].

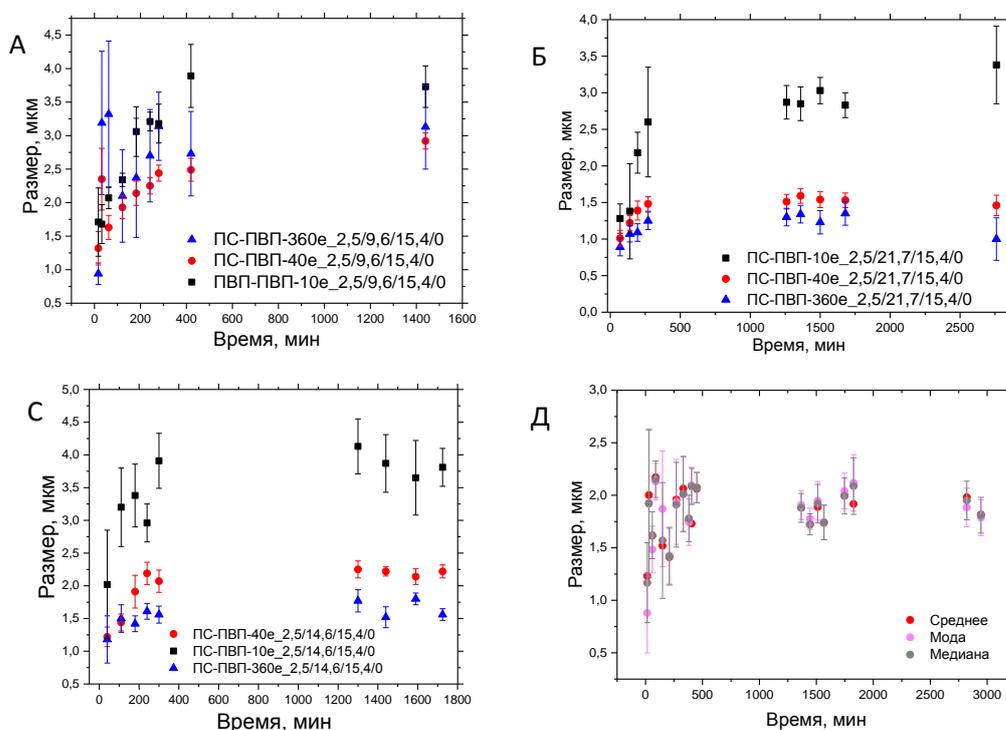


Рисунок 21 Зависимости размера частиц от времени в процессе ДП в среде этанол/2-этоксиэтанол с использованием в качестве стерического стабилизатора ПВП в количествах: 9,6 мас.% (А); 21,7 мас.% (Б); 14,6 мас.% (С). Кинетическая кривая для воспроизведенного образца PS-PVP-40е_2,5/9,6/15,4/0, исследованного на более длительном промежутке времени (Д). Условия синтеза приведены в Таблице Б.1 Приложения Б.

Ранее в работе [161] было показано, что природа растворителя (метанол, этанол, трет-бутанол) не влияет на общий вид кинетических кривых в ДП стирола. Однако, несмотря на значительную объемную долю мономера в смеси (20-40 об.%), исходя из вида кинетических кривых, коагуляция, по-видимому, заканчивается до 250 мин, что может быть связано, во-первых с добавлением стабилизатора (АОТ), помимо ПВП, во-вторых, со ступенчатым характером изменения температуры полимеризации[161].

Стоит отметить, что даже для образцов, полученных с относительно высоким соотношением ПВП/стирол (21,7 мас.%), через 1-5 часов после инициирования полимеризации размер частиц изменяется в соответствии с моделью гомо- и гетерокоагуляции: размер частиц увеличивается значительно быстрее, чем на более поздних стадиях, а частицы на промежуточных стадиях характеризуются бимодальным или полидисперсным распределением, однако в итоге получают монодисперсные или квази-монодисперсные частицы. Эти данные позволяют предполагать, что через 100-300 мин частицы начинают терять свои вязкотекучие свойства из-за увеличения молекулярной массы и уменьшения числа зарождающихся частиц в среде, и поэтому более не способны коалесцировать так интенсивно, как ранее. Однако при достаточно низкой молекулярной массе полимера период коагуляции может длиться значительно дольше, что приводит к невоспроизводимости результатов и требует строгого контроля за ростом полимерной цепи. Время, когда коагуляция становится более невозможна, конечно, зависит от растворимости реакционной среды, количества стабилизатора, температуры, типа инициатора и, что наименее предсказуемо, гидродинамического режима. После 100-400 мин наиболее вероятно, что рост частиц преимущественно контролируется поглощением более мелких частиц, олигомерных и полимерных цепей.

В представленных здесь экспериментах наиболее стабильным по отношению к воспроизводимости стерическим стабилизатором в диапазоне концентраций 9,6 – 21,7 мас.% является ПВП-40, наименее стабильным – ПВП-360. В случае стабилизаторов ПВП-10 и ПВП-360 для получения стабильных монодисперсных частиц требуется, по крайней мере, 14 мас.% ПВП относительно стирола.

Другой режим коагуляции наблюдается для частиц, стабилизированных низкомолекулярным стабилизатором ПВП-10 (Рисунок 22). На снимках видно, что преимущественно происходит гомокоагуляция частиц, и, по-видимому, поэтому возможно сохранение узкого распределения частиц по размерам на последующих стадиях.

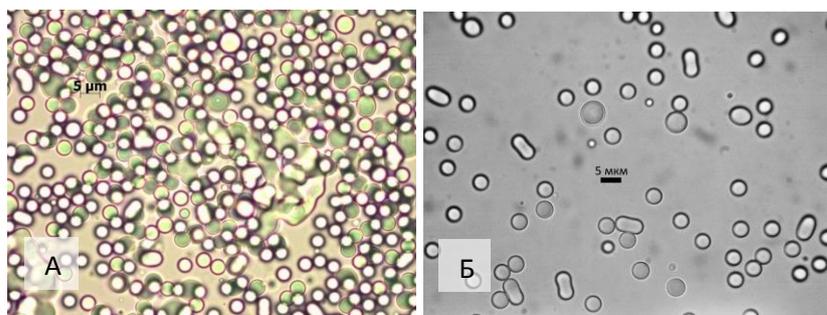


Рисунок 22 Снимки оптической микроскопии образцов: ПС-ПВП-10е_2,5/9,6/15,4/0 на 420 мин (А); ПС-ПВП-40е_2,5/14,6/15,4/0 на 1280 мин (Б) после начала иницирования. Условия синтеза образцов приведены в Таблице Б.1 Приложения Б.

В работе было также установлено, что при увеличении количества стабилизатора ПВП-10 выше 9,6 мас.% можно добиться монодисперсного продукта, но если использовать такое же мольное соотношение, при котором в системе ПВП-40/стирол получаются стабильные монодисперсные частицы, то система ПВП-10/стирол приводит к практически полной агрегации полимера по всему объему реакционной смеси. Из этого следует, что слои стабилизаторов ПВП-10 и ПВП-40 неодинаково стабилизируют растущие полимерные частицы, хотя в теории различия между этими стабилизаторами минимальны.

Рисунок 23 иллюстрирует частицы ПС, полученные с использованием стабилизатора ПВП-10, при добавлении небольшой доли кросс-мономера и без добавления кросс-мономера. Во всех случаях доля побочного продукта была значительной (порядка 40%), а распределение частиц на снимках было би- или тридисперсным. В целом, бидисперсное распределение довольно часто наблюдается для всех стабилизаторов.

Таким образом, использование стабилизатора ПВП-10 обычно приводит к большому количеству побочного продукта, однако более высокомолекулярный стабилизатор ПВП-360 также отрицательно влияет на итоговое распределение частиц по размерам, что, вероятно, связано с более высокой вязкостью среды и, следовательно, более низкой подвижностью полимерных цепей и лучшей стерической стабилизацией мелких частиц.

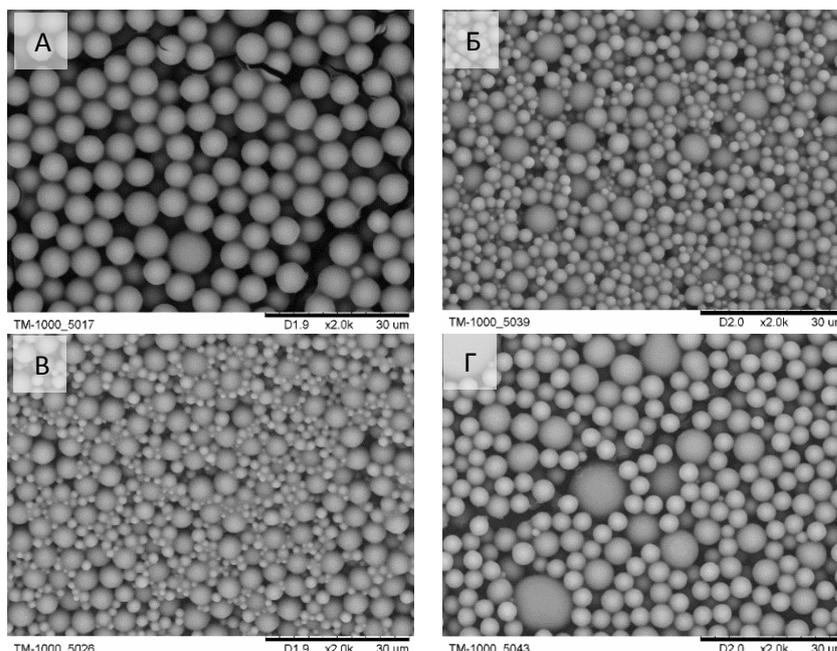


Рисунок 23 Снимки РЭМ ПС частиц, полученных с использованием стабилизатора ПВП-10: ПС-ПВП-10е_{2,9/9,4/25,2/0,2} (А); ПС-ПВП-10е_{2,9/9,6/19,1/0,2} (Б); ПС-ПВП-10е_{2,9/8,8/21,0/0,2} (В); ПС-ПВП-10е_{3,1/8,8/18,2/0} (Г). Условия синтеза образцов приведены в Таблице Б.1 Приложения Б.

3.1.3 Рост частиц в присутствии ПВП стабилизаторов в среде бутанола-1

На кинетической кривой в среде с более высокой растворимостью по отношению к образуемому полимеру – в бутаноле-1 наблюдается гораздо более широкое распределение частиц по размерам на протяжении всего времени наблюдений, особенно для образца ПС-ПВП-10b_{2,5/9,6/15,4/0} (Рисунок 24 А, Приложение Н). В отличие от ДП в среде этанол/2-этоксизтанол, в бутаноле-1 коагуляция частиц легко наблюдаема методом оптической микроскопии, поскольку из-за более высокой вязкости среды и относительно длительного времени зародышеобразования она происходит медленнее, а коагулирующие частицы получаются более крупные. Кроме того, поскольку растворимость ПВП стабилизатора в среде бутанола-1 ниже, чем в среде этанола/2-этоксизтанола, эффективность стерической стабилизации падает и поэтому частицы более склонны к коалесценции. Стоит также отметить, что частицы с неоднородной структурой наблюдаются в конечном продукте образца ПС-ПВП-360b_{2,5/9,6/15,4/0} (Рисунок 24 Б). Такая неоднородность в структуре в основном наблюдается для более крупной по размеру фракции частиц, способной поглощать большее количество мелких частиц и имеющей более низкую молекулярную массу.

В случае образца ПС-ПВП-10b_{2,5/9,6/15,4/0} наблюдалась несколько иная зависимость размера от времени, чем для всех остальных образцов: в начальный период

времени частицы растут так же, как и все остальные, однако через 250-300 мин после начала инициирования размер частиц начинает уменьшаться. Эта тенденция объясняется значительной по сравнению со всеми остальными образцами агрегацией частиц, что проявляется в образовании большого количества побочного продукта. В присутствии низкомолекулярного стабилизатора – ПВП-10 фракция частиц большого размера начинает быстро агрегировать, образуя заметное количество побочного продукта, который оседает на дно реактора и не проходит через капилляр при пробоотборе. В результате, через 300 мин под микроскопом наблюдаются в основном мелкие частицы, так как к этому времени крупные уже агрегировали в относительно большие частицы.

Таким образом, использование дисперсионной среды с более высокой растворимостью приводит к гораздо более широкому распределению частиц по размерам и повышенной склонности к агрегации из-за менее эффективной стабилизации, особенно с использованием относительно низкомолекулярных стабилизаторов.

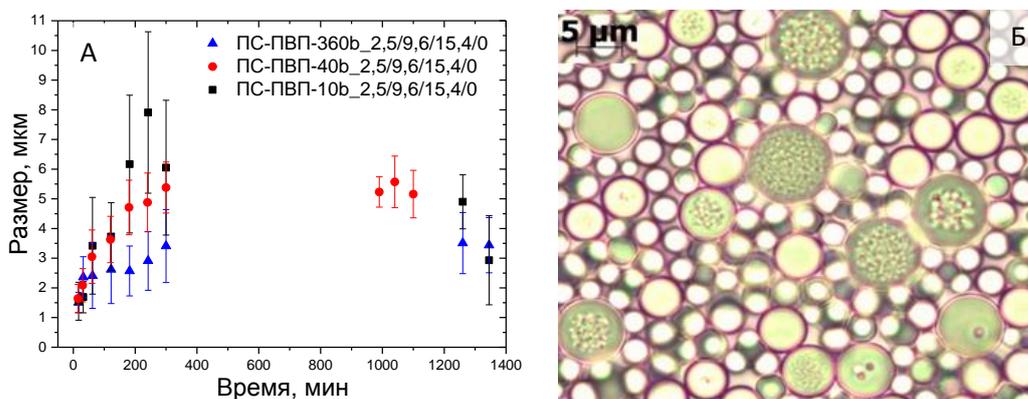


Рисунок 24 Кинетические кривые роста ПС частиц в ДП с использованием в качестве стерического стабилизатора ПВП в среде бутанола-1 (А); снимок оптической микроскопии образца ПС-ПВП-360b_2,5/9,6/15,4/0, полученного в бутаноле-1 (Б). Условия синтеза образцов приведены в Таблице Б.1 Приложения Б.

Поскольку в бутаноле-1, где период до фазового разделения длится дольше (около 30 минут против порядка 5 минут в этаноле при 71°C), также возможно получать монодисперсные частицы, следовательно, более длительный период зарождения и коагуляции первичных частиц сами по себе не являются первопричиной полидисперсности продукта. Такой результат скорее следствие более низкой скорости диффузии и растворимости стабилизатора в среде, в результате чего возникают неоднородности в системе.

Здесь важно также затронуть вопрос влияния растворителей на скорость образования радикалов при термическом разложении инициаторов, поскольку при изменении растворителя доля радикалов рекомбинирующих в «клетке» будет меняться в

зависимости от свойств среды. Однако, для АИБН известно, что в обычных растворителях, когда вязкость изменяется в несколько раз, а не на несколько порядков, замена одного растворителя на другой не слишком меняет выход радикалов $R\cdot$ и $N=N-R\cdot$ из «клетки». Среда чуть больше влияет на реакцию внутриклеточной рекомбинации $R\cdot$ и выход $R\cdot$ из «клетки», но и здесь этим влиянием можно пренебречь, поскольку физические характеристики использованных растворителей в данной работе изменяются мало [162].

3.1.4 Влияние стабилизаторов на выход продукта

Эффективность стерического стабилизатора во многом зависит от его растворимости в конкретной среде, и его растворимость также изменяется по мере конверсии мономера в ходе полимеризации. Поверхностное натяжение, вязкость, плотность и активность растворов ПВП с различной молекулярной массой отличаются друг от друга [163], поэтому периоды зарождения и коагуляции также должны быть различными. Разумно предположить, что стабилизирующий эффект конкретного стерического стабилизатора зависит не только от его химической природы, но и от молекулярной массы и будет существенно отличаться, поскольку, по крайней мере, изменение энтропии зависит от числа возможных конфигураций полимерных цепей. Кроме того, для эффективной стерической стабилизации необходимо, чтобы толщина стабилизирующего слоя была сопоставима с размером частиц и повышение стабильности дисперсии достигается за счет увеличения высоты свободного слоя, которая пропорциональна степени полимеризации и возрастает с увеличением жесткости цепи [92]. Одновременно с увеличением молекулярной массы стабилизатора увеличивается и вязкость раствора, что может привести к конформационным изменениям стабилизатора и изменению коллоидной стабильности всей системы.

Как уже упоминалось ранее, при достаточно низких долях мономера в реакционной смеси (< 25 об.%) с увеличением молекулярной массы стерического стабилизатора размер частиц уменьшается [160]. Рисунок 25 А демонстрирует зависимости логарифма размера частиц от логарифма концентрации ПВП. Наклон для ПВП-40 равен $-0,72 \pm 0,12$, хотя для ПВП-10 наклон близок к значениям, указанным в литературе [63],[62] и равен $-0,30 \pm 0,11$, для ПВП-360 он, однако, существенно меньше и равен $-1,18 \pm 0,30$. Эти значения в литературе варьируются от $-0,1$ до -1 и зависят от условий эксперимента [63]. Действительно, как уже обсуждалось ранее, такие значения наклонов не согласуются с моделью адсорбции, при которой количество стабилизированной площади поверхности частиц было бы пропорционально концентрации стабилизатора и, следовательно, было бы равно -1 [63]. Такие отличия от -1 могут быть вызваны многими причинами, в том числе,

неравномерным распределением стабилизатора по частицам, различиями в кривизне частиц для полидисперсных образцов, многослойной адсорбцией и т.д. Мы также должны учитывать, вероятный переход конформаций стабилизатора при изменении качества растворителя (изменение доли мономера), которое происходит в процессе полимеризации. Например, известно, что при изменении молярного соотношения этанол-вода полимер испытывает переход идеальная цепь → глобула → спираль [164].

На Рисунке 25 Б, В показан график зависимости выхода полимера от времени для стабилизаторов ПВП с различной молекулярной массой. На начальных стадиях конверсии мономера, в течение не менее 300-400 минут, наблюдается линейная зависимость выхода ПС от времени для всех ПВП стабилизаторов. Из этих данных видно, что время, которое можно связать с окончанием коагуляционного периода роста частиц, соответствует относительно высокому выходу полимера ($\geq 40\%$) и, таким образом, количество частиц не может быть зафиксировано при конверсии порядка 0-2%.

Как уже отмечалось ранее [60], наиболее высокая скорость конверсии мономера наблюдается для сред с относительно высокой диэлектрической проницаемостью, что объясняется следующим: в более полярной среде мономер, радикалы и инициатор (у которых низкая растворимость в полярной среде) за счет диффузии быстро проникают внутрь частиц, что ускоряет полимеризацию за счет эффекта автоускорения/гель-эффекта. Интересно, что такая линейная зависимость сохраняется в течении более длительного времени для более неполярных сред, а также при уменьшении температуры полимеризации [60]. Исходя из данных, полученных в этой работе, такая линейная зависимость на начальном участке кинетической кривой характерна не только для полимерных частиц, полученных методом ДП, но и для осадительной полимеризации в целом. Так, в разделе посвященном методу ОП представлена кинетическая кривая выхода полимера от времени для ПДВБ частиц, полученных в отсутствие стерического стабилизатора, которая также имеет линейные участки.

Самый высокий выход стабильного монодисперсного продукта по окончании синтеза наблюдается для стабилизатора промежуточной молекулярной массы – ПВП-40 (Рисунок 25 Г). При увеличении растворимости среды, например в случае перехода в бутанол-1 ($\delta_d=16,0$; $\delta_p=5,7$; $\delta_h=15,8$) из среды этанол/2-этоксиэтанол (этанол: $\delta_d=15,8$; $\delta_p=8,8$; $\delta_h=19,4$; 2-этоксиэтанол: $\delta_d=16,2$; $\delta_p=9,2$; $\delta_h=14,3$), выход продукта понижается на 12-60%. Также, было обнаружено, что с увеличением концентрации стабилизатора выход полимерных частиц увеличивается [157], и наши данные также согласуются с этими результатами, которые можно объяснить значительной агрегацией частиц в условиях нехватки стабилизатора.

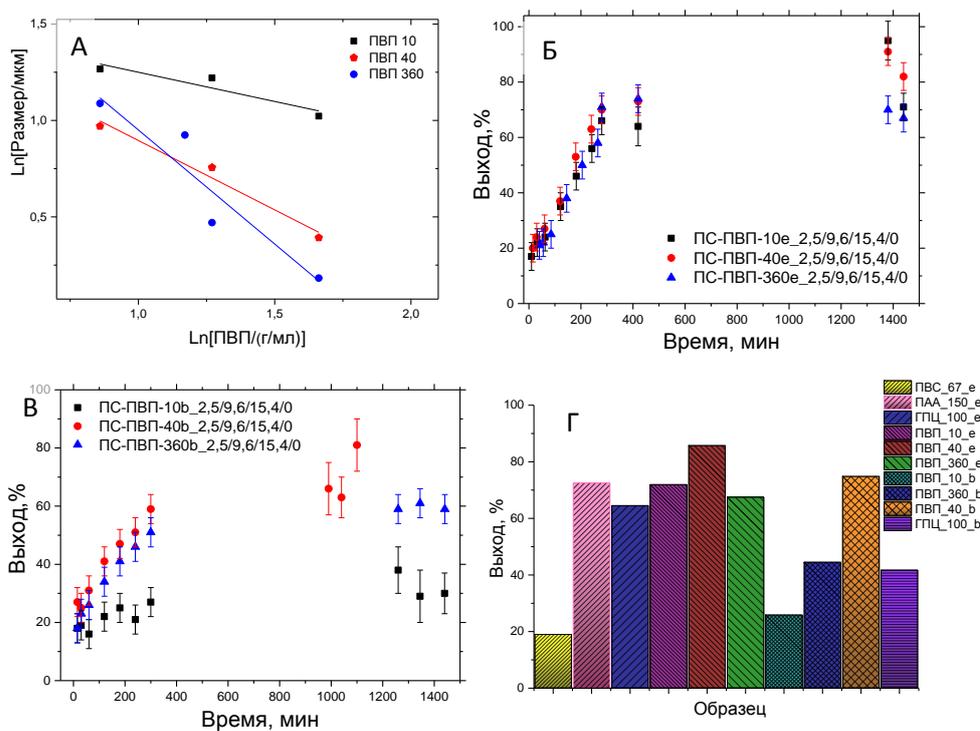


Рисунок 25 Логарифмы размера ПС частиц в зависимости от логарифмов концентрации стабилизатора ПВП с различной молекулярной массой (соотношение инициатор/стирол = 2,5 мас.%, ПВП-40/стирол варьируется, стирол/растворитель – 15,4 об. % (А); выход (%) ПС от времени для образцов, полученных в среде: этанол/2-этоксиэтанол (Б); бутанол-1 (В); выход (%) стабильной суспензии за 24 часа (Г). Условия синтеза образцов приведены в Таблице Б.1 Приложения Б.

3.1.5 Рост частиц в присутствии ГПЦ, ПАК и ПВС

Большинство экспериментальных данных по ДП были получены с использованием ПВП стабилизаторов, хотя из относительно небольшого числа исследований по другим стерическим стабилизаторам [158],[136],[165] мы знаем, что многие закономерности являются общими. В частности, уменьшение количества стабилизатора приводит к увеличению среднего размера частиц и когда количество стабилизатора уменьшается ниже критического количества – к коагуляции. Правильный выбор стабилизатора с высокой растворимостью в среде обычно и есть залог стабильного монодисперсного продукта. Ранее были представлены эксперименты в пользу того, что при стерической стабилизации образуется небольшая доля (1-2%) привитого сополимера путем взаимодействия стабилизатора и основного полимера составляющего полимерный коллоид [166]. В то же время физическая адсорбция стабилизатора играет важную роль в стабилизации частиц поскольку, во-первых, значительная часть стабилизатора удаляется в условиях промывки хорошим растворителем, в результате чего стабильность понижается,

и частицы начинают агрегировать. Всего около 1,1 мас.% стабилизатора физически адсорбируется на частицы[167]. Еще одним подтверждением в пользу того, что только незначительная часть стабилизатора переходит в привитый сополимер и поэтому существенной модификации стабилизатора, присутствующего в непрерывной фазе, не происходит, является то, что стабилизатор из раствора можно выделить и использовать повторно в ДП[168].

Наиболее доступными и часто используемыми стерическими стабилизаторами помимо ПВП являются: ПВС, ПАК, ГПЦ. Чтобы проверить существуют ли какие-либо отличия в характере роста частиц с участием стабилизаторов различной химической природы, в данной работе также были исследованы кинетические зависимости размера частиц от времени для этих трех стабилизаторов (Рисунок 26 А). Для образцов ГПЦ_100_е, ПАК_150_е, ПВС_67_е исходные изображения оптической микроскопии показаны в Приложении II и на них отчетливо видно, что активная коагуляция частиц происходит в диапазоне 100-430 мин. Снимки РЭМ итогового продукта приведены на Рисунок 27. В среде этанол/2-этоксиэтанол частицы, полученные с ПАК имеют более узкое распределение частиц по размерам и такие образцы обладают лучшей воспроизводимостью по сравнению с образцами стабилизированными ГПЦ. На снимках оптической микроскопии для частиц, стабилизированных ПАК, однако, отмечается повышенная тенденция к коагуляции частиц на 240 мин после начала инициирования, при этом итоговые частицы не проявляют таких свойств, и поэтому имеют более узкое распределение частиц по размерам по сравнению с промежуточными образцами.

В настоящей работе ГПЦ оказалась наиболее проблемным стабилизатором с точки зрения воспроизводимости и стабильности частиц, как в среде этанол/2-этоксиэтанол, так и в среде бутанола-1. Собственно, большая популярность ПВП стабилизаторов, несмотря на обилие экспериментальных и теоретических данных для различных полимерных коллоидов, стабилизированных ГПЦ, была вызвана плохой воспроизводимостью размера, и относительно более высокой сложностью получения монодисперсных частиц[63].

Кинетика роста частиц со стабилизатором ПВС значительно отличается от других частиц, поскольку в этом случае синтез проводится в среде с более высокой диэлектрической проницаемостью (у ПВС относительно низкая растворимость в этаноле по сравнению с другими исследованными стабилизаторами и необходимо добавлять воду, одновременно снижая количество мономера и стабилизатора в среде, чтобы добиться его полного растворения). При этом размер частиц стабилизированных ПВС определен на более ранних стадиях конверсии мономера, чем для двух других стабилизаторов. Выход стабильных частиц в случае использования ПВС очень низкий (Рисунок 26 Б), около 20%,

что может быть связано со следующими причинами: большая доля побочного продукта за счет низкой эффективности стабилизации, вызванная недостаточным количеством стабилизатора и/или его плохой растворимостью в среде.

Полученные зависимости отличаются от рассмотренных выше, со стабилизатором ПВП, и существующие различия были связаны с более низкой растворимостью ГПЦ и ПВС в среде и, следовательно, более низкой их эффективностью. Низкая эффективность стабилизации приводит к высокой полидисперсности конечных частиц или/и появлению частиц несферической морфологии, а также относительно низким выходам (Рисунок 28). В отличие от ПВП, эти три стабилизатора дают более узкое распределение частиц по размерам на начальной стадии, но по мере протекания полимеризации распределение частиц по размерам становится более широким. Такие наблюдения позволяют усомниться, что полидисперсность полимерных частиц всегда обусловлена исключительно особенностями зародышеобразования на начальных стадиях полимеризации.

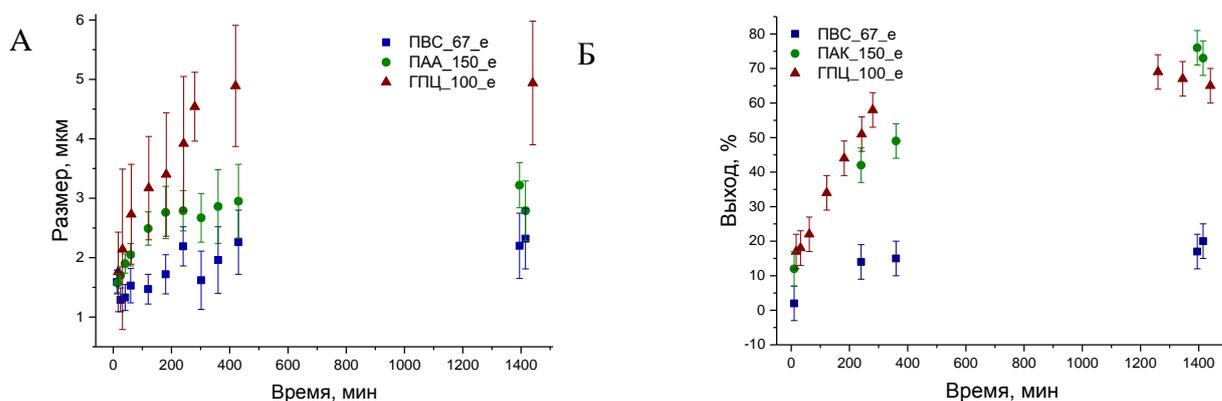


Рисунок 26 Зависимости размера частиц от времени в процессе ДП с использованием в качестве стерических стабилизаторов ПВС, ПАК, ГПЦ (А); выход ПС (%) в зависимости от времени для образцов, полученных со стабилизаторами ПВС, ПАК, ГПЦ (Б). Условия синтеза приведены в таблице Б.1 Приложения Б.

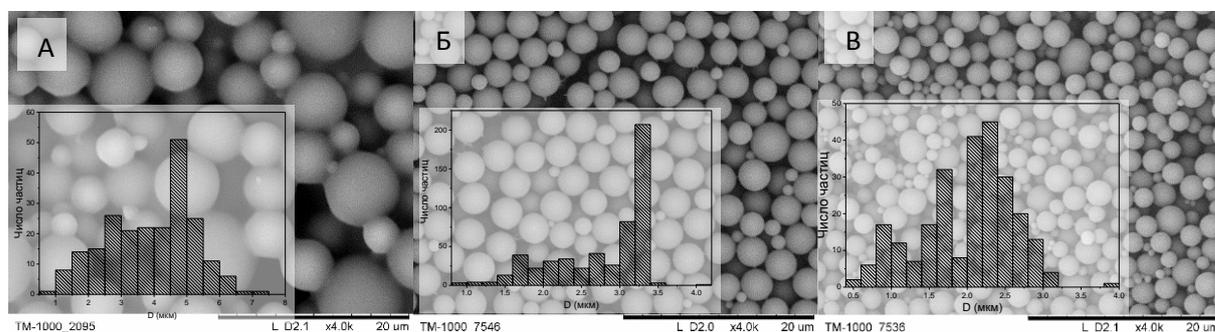


Рисунок 27 Снимки РЭМ образцов, полученных методом ДП с различными стабилизаторами: ПС-ГПЦ-100е_2,5/9,6/15,4/0 (А); Б - ПС-ПАК-150е_2,5/9,6/15,4/0; ПС-ПВС-67е_2,2/1,6/9,9/0 (В). Условия синтеза приведены в таблице Б.1 Приложения Б.

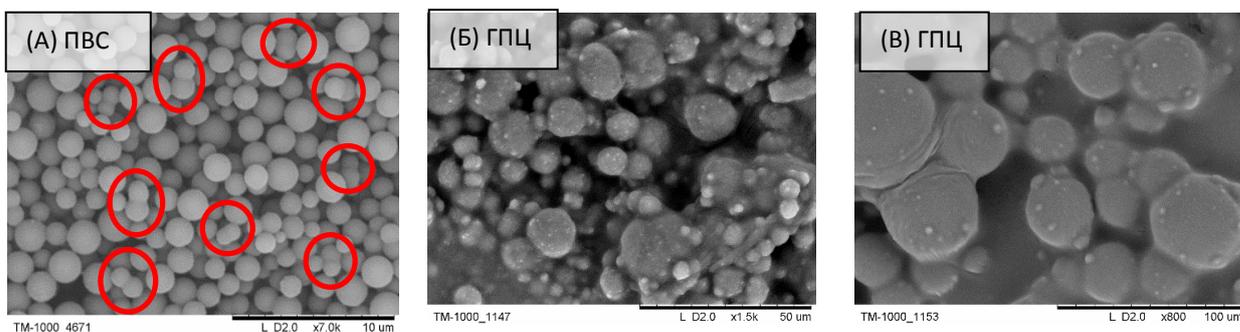


Рисунок 28 Примеры частиц несферической морфологии, полученных методом ДП со стабилизаторами ПВС – ПС-ПВС-67e_2,2/1,6/9,9/0 (А) и ГПЦ (Б – ПС-ГПЦ-100e_1,3/6,9/15,8/0,2, В – ПС-ГПЦ-100e_1,3/4,6/15,8/0,2). Условия синтеза приведены в таблице Б.1 Приложения Б. На снимках красной окружностью обозначены частицы несферической морфологии типа «гантель».

По данным оптической микроскопии фракция относительно более мелких частиц есть во всех образцах независимо от степени конверсии мономера. На основании проведенных экспериментов сложно определить, как гетерокоагуляция зависит от типа стабилизатора, так как в некоторых случаях появление мелких частиц может быть артефактом метода, поскольку при охлаждении проб может происходить фазовое разделение. Частично причины уширения распределения частиц по размерам могут заключаться в особенностях пробоотбора и методе исследования, в результате которых вполне вероятно возникновение частиц-артефактов: изменяется температура, и те олигомерные и полимерные цепи, которые были растворимы в условиях проведения синтеза, при понижении температуры могут образовывать отдельную микрогетерогенную фазу. Стоит отметить, что такие частицы-артефакты на изображениях оптической микроскопии можно увидеть в достаточно значительных количествах вплоть примерно до 200-400 минуты синтеза (в зависимости от типа стабилизатора), а следовательно, рост частиц в этот период за счет гомо- и гетерокоагуляции для исследуемой системы в принципе возможен и в реакционной смеси. Это предположение вытекает также из данных об изменении температуры стеклования (T_g) полимера в зависимости от диаметра частиц и молекулярной массы: T_g уменьшается с размером частиц и молекулярной массой полимера [95],[98],[97] и, таким образом, следует ожидать вязкотекучего состояния для частиц на начальных стадиях их роста. В то же время, из литературных данных известно [60], что молекулярная масса частиц в ДП сначала увеличивается, а затем примерно через 1000-1500 мин после начала полимеризации становится постоянной. Молекулярная масса уменьшается с увеличением размера частиц и поэтому чем крупнее частицы, тем легче они будут коагулировать.

3.1.6 Обсуждение механизмов коагуляции и их влияние на скорость роста частиц

Коагуляция, по-видимому, возможна в течение более длительного периода времени, чем предполагалось ранее, поскольку типичные значения молекулярной массы в ДП для частиц размером более 3-4 мкм составляют порядка 10 000 г/моль, что сопоставимо с частицами на начальных стадиях полимеризации [60]. Таким образом, более крупные частицы без сшивки должны характеризоваться более длительным периодом роста за счет коагуляции. Все это отражает причины, лежащие в основе экспериментальных данных, согласно которым по мере повышения температуры полимеризации диаметр частиц увеличивается [169],[118]. Если бы коагуляция не играла ведущей роли при росте размера частиц, то следовало бы ожидать противоположного эффекта, т. е. уменьшения размера частиц с повышением температуры синтеза, как это обычно происходит при эмульсионной полимеризации [170],[171]. Существует, однако, еще один эффект который также способствует повышению размера частиц при увеличении температуры синтеза, а именно, более высокая скорость образования свободных радикалов, которая фактически повышает вероятность обрыва цепи инициатором, а значит при повышении температуры образуются более низкомолекулярные цепи, которые из-за хорошей растворимости в среде образуют новую фазу гораздо позже, чем высокомолекулярные цепи и, следовательно, концентрация зародышей повышается, после чего они также агрегируют между собой [165]. Кроме того, если частицы достаточно быстро коагулируют на стадии зарождения, то они могут не успевать формировать достаточный слой стерического стабилизатора, чтобы предотвратить дальнейшее слияние частиц на последующих стадиях.

На Рисунок 29 показаны предлагаемые модели режимов коагуляции частиц на начальной стадии роста, когда средняя молекулярная масса еще не достигла критических размеров для фазового разделения. Очевидно, что для режимов по схеме I и II, в принципе, возможно получение моодисперсного продукта на выходе. По механизму гомокоагуляции одинаковых частиц или гетерокоагуляции мелких частиц близкого размера с моодисперсными более крупными частицами образуются более моодисперсный продукт, чем при гетерокоагуляции полидисперсных частиц.



Рисунок 29 Схема возможных механизмов коагуляции частиц.

После предположения, что гомо- и гетерокоагуляция довольно частые явления в ДП, возникают следующие вопросы: во-первых, следует ли ожидать, что коагуляция может продолжаться в течение всего времени синтеза, которое находится в диапазоне 19-20 часов при условии сохранения монодисперсности продукта; во-вторых, как долго частицы сохраняют аномальную переходную форму после начала коагуляции. Можно ли вообще наблюдать эти переходные формы путем отбора проб при различной конверсии мономера, и затем использовать эту теорию, если она окажется верна, для создания частиц несферической морфологии?

Рассмотрим теорию спекания Френкеля[172] как первое приближение для оценки времени слияния двух полимерных частиц. Трудности применения этой модели (а также других более сложных моделей) для описания процесса гомокоагуляции возникают в первую очередь из-за неопределенности ньютоновской вязкости и констант поверхностного натяжения.

Согласно этой теории, время коалесценции вязких сферических частиц обусловленное поверхностным натяжением может быть аппроксимировано следующей формулой:

$$t = \frac{4}{3} \times \frac{\eta R}{\sigma}, \quad (12)$$

где η - ньютоновская вязкость; σ - поверхностное натяжение; R - радиус частицы. Принимая для оценки $\sigma = 0,027$ [173] Н/м, $\eta = 10^6$ Па *с [174] , $R = 1000$ нм, время коагуляции составит около 50 секунд. Поскольку точное значение η неизвестно для конкретных условий, и в реальности мы имеем дело с неньютоновской вязкостью, значение которой зависит от структуры полимера и условий измерения – молекулярно-массового распределения, температуры, гидродинамических условий, т.е.:

$$\eta = \eta(\gamma, T, t, \text{структура}). \quad (13)$$

Однако эта оценка позволяет сделать несколько важных предположений. Время, в течение которого аномальная морфология сохраняется при данных условиях,

относительно короткое, и, таким образом трудно наблюдать все стадии гомо/гетерокоагуляции путем отбора проб из реактора в произвольное время. По мере увеличения конверсии мономера доля полимера и олигомеров увеличивается, что приводит к возрастанию вязкости реакционной смеси, и при некоторой конверсии частицы перестают вести себя как вязкая жидкость и, следовательно, коагуляция прекращается. Если эта критическая молекулярная масса и/или критическое соотношение полимер/мономер совпадают со временем коагуляции (что маловероятно, поскольку это время крайне мало по сравнению со временем синтеза), то частицы могут «не успеть» принять сферическую форму, сохраняя ту морфологию, которую они приобрели во время коагуляции. В случаях, когда скорость роста полимерных цепей становится относительно высокой и/или имеют место реакции кросс-сочетания цепей, процесс сглаживания частиц может останавливаться.

Таким образом, тип растворителя, стерические взаимодействия и, что еще более важно, изменения вязкости и констант поверхностного натяжения при увеличении молекулярной массы и степени сшивки потенциально могут препятствовать сглаживанию поверхности частиц. Идея о том, что повышенная вязкость среды и самих частиц на заключительных стадиях роста вызывает ограниченную подвижность цепей, в результате чего в конечном продукте полимеризации обнаруживается смесь частиц с более чем одним типом морфологии также была выражена в работе [175]. И хотя эта мысль была изложена в отношении затравочной эмульсионной полимеризации, в данной работе предполагается, что она, очевидно, остается актуальной и для ДП.

Очевидно, что при коагуляции радиус частицы увеличивается со временем, которое фактически состоит из двух составляющих:

$$t = t_c + t_f, \quad (14)$$

где t_c – время между столкновениями, t_f – время коалесценции. Пусть столкновения частиц приводят к коагуляции двух частиц, тогда t_c зависит от радиуса частиц, концентрации частиц в среде, скорости частиц, характерных свойств среды и эффективности стерического стабилизатора. Очевидно, что монодисперсные частицы могут быть получены только в том случае, если время коалесценции (t_f) намного меньше времени между столкновениями (t_c). Предположим, что коалесценция полностью описывается в рамках гидродинамики и аналогична коалесценции капель более вязкой жидкости в менее вязкой среде. Например, это может быть сценарий, согласно которому частицы активно коагулируют до тех пор, пока они не формируют слой стерического стабилизатора достаточной плотности для предотвращения коагуляции. В механике жидкости существует достаточно развитая теория, описывающая слияние капель

жидкости в несмешивающихся средах, из которой известно, что размер частиц изменяется следующим образом: $R \sim t^{1/3}$ [176],[177]. В более общем виде эмпирически показано, что для различных систем среднее время коалесценции ($t_{1/2}$) описывается показательной функцией вида: $t_{1/2} \sim d^x$, где d – диаметр капли[178]. На Рисунок 30 А приведена модельная функция $R = K*t^{1/3}$ (линии) и экспериментальные точки для образцов, полученных с использованием стабилизатора ПВП в этаноле/2-этоксигэтанол, а также два набора экспериментальных данных из литературы (зеленым цветом показаны данные из источника [179], и оранжевым – из источника[180]). Предполагая, что в течение первых нескольких часов после инициирования частицы растут в соответствии с моделью коалесценции капель в турбулентном потоке, можно дать приблизительные оценки возможных размеров частиц в продукте. Рисунок 30 Б иллюстрирует применимость модели $R = K*t^{1/3}$ для образцов, полученных в этаноле-2-этоксигэтанол с использованием другого соотношения стабилизатор ПВП/стирол (21,7 мас.%) и для образца полученного в бутаноле-1 – ПВП_360_b. Видно, что в течение относительно длительного промежутка времени экспериментальные точки согласуются с предложенной модельной функцией. При учете изменения молекулярной массы полимера на разных стадиях конверсии можно предсказать, когда коалесценция частиц станет невозможна, а значит оценить максимально возможный порядок размеров в дисперсионной полимеризации для конкретных условий синтеза.

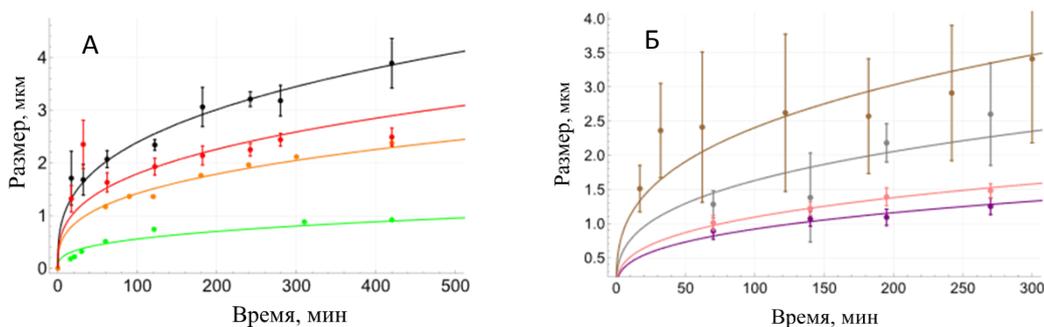


Рисунок 30 Модель (линии) $R = K*t^{1/3}$ и эксперимент (точки) для образцов, полученных в этаноле/2-этоксигэтанол в присутствии: 9,6 мас.% стабилизатора ПВП (А); 21,7 мас. % (Б). — ПС-ПВП-10e_2,5/9,6/15,4/0; — ПС-ПВП-40e_2,5/9,6/15,4/0; — литературные данные (9,7 мас.% ПВП-40, безводный этанол, стирол, АИБН) [180]; — литературные данные (0,5 мас.% ПВП – $M_w = 55\ 000$ г/моль, 25:3 (об./об.) этанол:вода, стирол, персульфат аммония)[179]; — ПС-ПВП-360b_2,5/9,6/15,4/0; — ПС-ПВП-10e_2,5/21,7/15,4/0; — ПС-ПВП-40e_2,5/21,7/15,4/0; — ПС-ПВП-360e_2,5/21,7/15,4/0.

Ранее, в работах других авторов также проводился последовательный отбор проб с измерением размера различными методами в процессе ДП [181],[179],[180]. Так,

аналогичные кривые изменения диаметра во времени были получены в работе [129] для сшитых частиц ПММА, и, по-видимому, характер роста в таком случае не сильно отличается от полученного в данной работе. Примечательно также, что эволюция размера частиц во времени для осадительной полимеризации очень похожа на эволюцию размера в ДП [182]. В обоих случаях, судя по скорости изменения размера частиц, период коагуляции длится от 1 до 10 часов, что значительно отличается от максимального периода агрегации в 30 минут, предсказанного современными положениями о механизме ДП. В большинстве случаев, несмотря на длительный период коагуляции, конечные частицы имеют низкий коэффициент вариации размера.

3.1.7 Исследование роста слабосшитых ПС частиц

Проблема определения периода коагуляции важна не только с теоретической точки зрения, но и с практической, потому как это поможет определить оптимальное время для добавления кросс-мономеров и функциональных мономеров без нарушения монодисперсности продукта [183],[181]. В этой же главе уже обсуждался вопрос формирования негладкой поверхности полимерных частиц, однако, согласно описанной выше гипотезе несферическая морфология частиц имеет место при низкой конверсии мономера и наиболее вероятно такую морфологию наблюдать для частиц, формируемых в относительно вязкой среде или/и в присутствии кросс-мономера. Поэтому в данной работе методами ДРС и РЭМ были исследованы ПС микросферы, синтезируемые с небольшим количеством кросс-мономера (0,2-0,5 мас.%) в 1-бутаноле в присутствии стерического стабилизатора ПВП-40. Такие количества кросс-мономера, как правило, не влияют на морфологию частиц [183], но позволяют зафиксировать возможные морфологические изменения за счет гетеро- и гомо-коагуляции в процессе формирования частиц [184].

Снимки РЭМ (Рисунок 31) демонстрируют эволюцию морфологии частиц ПС между 10 и 150 мин после начала инициирования полимеризации стирола в присутствии относительно небольших количеств ДВБ (0,3 мас.%). Видно, что со временем поверхность частиц сглаживается, и согласно данным ДРС (Таблица 3), доля мелких частиц уменьшается по мере увеличения конверсии мономера. Поскольку из данных ДРС, полученных на разных углах рассеяния, нельзя сделать выводы о реальной доле частиц определенного размера, в работе этот метод использован как дополнение к микроскопии. Согласно РЭМ, через 10 мин после инициирования большинство частиц имеют радиус равный 210 ± 50 нм, в то время как небольшая фракция с размерами в диапазоне 1,1-1,7 мкм также присутствует. К 18 мин самая большая фракция имеет радиус порядка 0,3 мкм, но в поле зрения наблюдается также много более крупных частиц, вплоть до размера

порядка 4 мкм. Еще одним интересным наблюдением является наличие большого количества частиц удлиненной формы и частиц, покрытых более мелкими частицами. К 42 минуте наибольшая доля частиц имеет радиус около 1,1 мкм, но появляются также частиц размерами 1,8 мкм и 0,6 мкм. К этому времени большинство частиц имеют неровную поверхность с выступающими «бугорками» размерами от 50 до 200 нм. Стоит отметить, что наличие «бугорков» никак не зависит от размера частиц, поскольку мы видим их как на более мелких, так и на более крупных частицах, что указывает на неоднородную гетерокоагуляцию, которая может приводить к более высокой полидисперсности продукта.

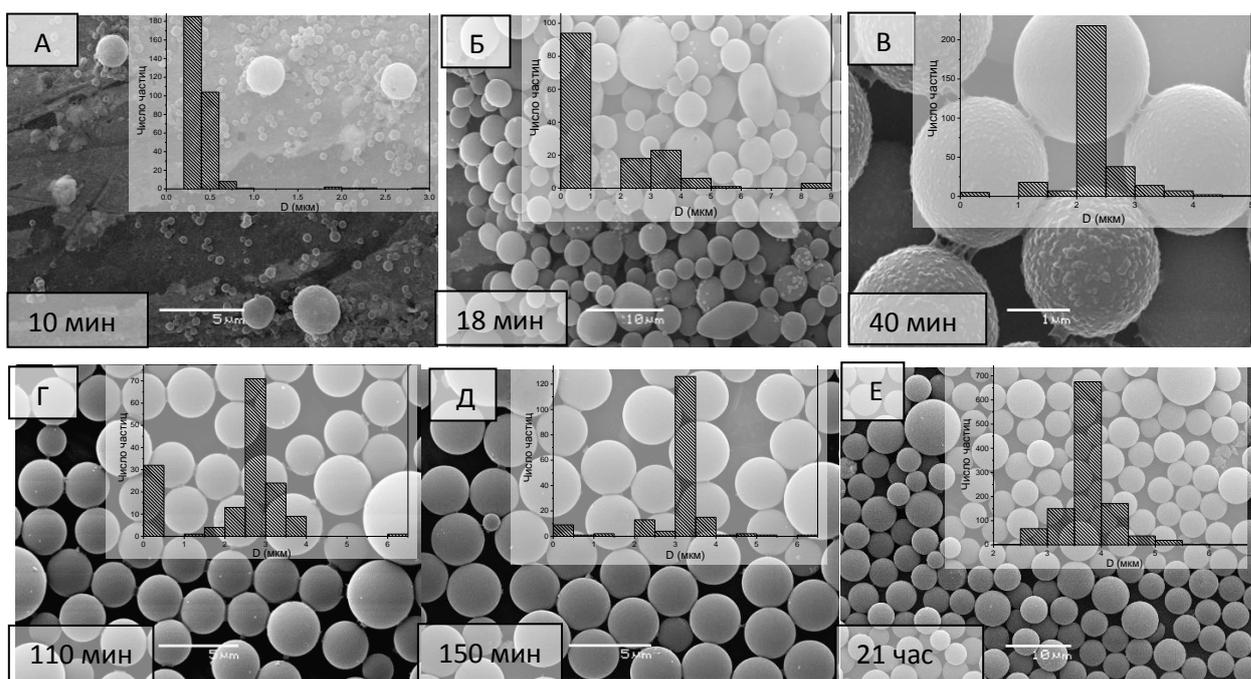


Рисунок 31 Эволюция морфологии образца ПС-ПВП-40б_1,8/13,5/17/0,3: 10 мин (А); 18 мин (Б); 40 мин (В); 110 мин (Г); 150 мин (Д); 21 час (Е) после иницирования полимеризации. Условия синтеза приведены в таблице Б.3 Приложения Б.

Таблица 3 Размеры частиц (радиусы) в различные моменты времени после начала иницирования полимеризации для образца ПС-ПВП-40б_1,8/13,5/17/0,3 (ДРС)

Время, мин	10 мин	18 мин	40 мин	110 мин	150 мин
Размеры, нм	111±10, 208±10, 836±200, агрегаты	207±30, 1170±100, агрегаты	183±30, 1292±150	52±5, 1285±100	1348±100

Через 110 мин после начала иницирования полимеризации частицы приобретают относительно гладкую поверхность, однако адсорбция мелких частиц, по-видимому, все еще происходит. Средний радиус частиц на 110 мин составляет около 1,4 мкм, в то время как на 150 мин средний радиус достигает 1,6 мкм. В этих двух образцах мы наблюдали

относительно большое количество частиц морфологии «гантеля», указывающих на тенденцию системы к гомокоагуляции. Крупные частицы, имевшие радиус порядка 4 мкм на начальных стадиях, со временем выросли до 5-7 мкм в конечном продукте. Большинство частиц к 21 часу синтеза приобрело сферическую морфологию, средний диаметр 4,1 мкм, при КВ = 11%.

Характеристики промежуточных частиц (Рисунок 32 и в Таблица 4), полученных в присутствии 0,5 мас.% ДВБ, указывают на то, что увеличение количества сшивающего агента приводит к сокращению периода гетерокоагуляции. Так, по сравнению с предыдущим образцом наблюдается значительно меньше мелких частиц на поверхности более крупных частиц на 80 и 120 мин. На 80 мин частицы морфологии «гантели» в поле зрения отсутствуют, но в то же время на 120 мин их можно наблюдать на снимках. Согласно РЭМ, средний радиус доминирующей фракции составляет 1,06 мкм на 120 мин, а итоговые частицы имеют средний радиус 1,04 мкм, что указывает на то, что после 120 мин коагуляции частиц в данном образце не происходило. КВ для итогового образца составляет 9% (Рисунок 32 Г).

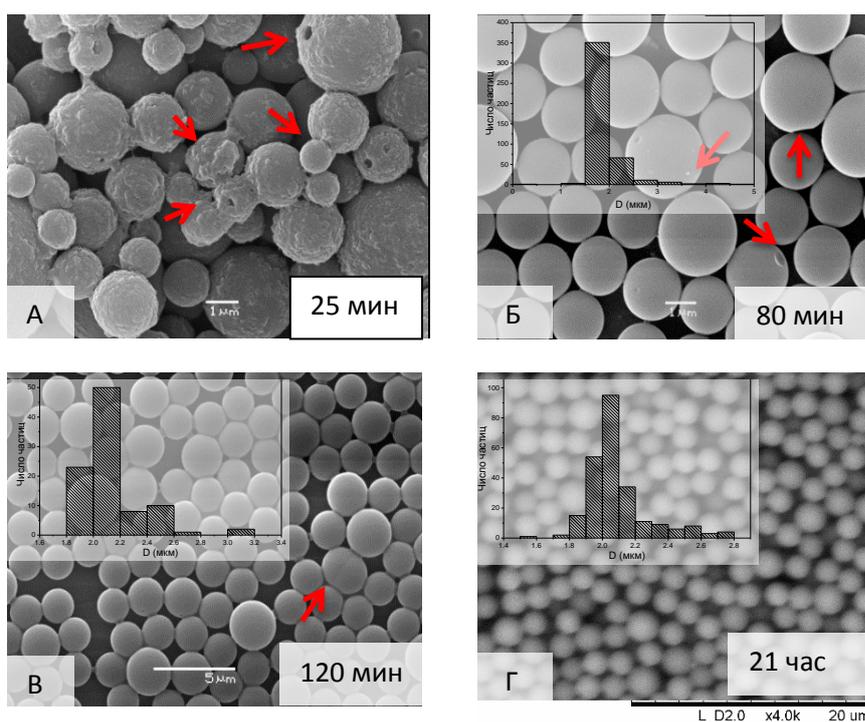


Рисунок 32 Эволюция морфологии образца ПС-ПВП-40б_1,8/13,5/17/0,5: 25 мин (А); 80 мин (Б); 120 мин (В) после инициирования полимеризации. Красными стрелками на снимках РЭМ показана аномальная морфология частиц – агрегаты, впадины и неровности поверхности. Условия синтеза приведены в таблице Б.3 Приложения Б.

Таблица 4 Средний радиус частиц в различные моменты времени после начала инициирования полимеризации для образца ПС-ПВП-40b_1,8/13,5/17/0,5 (ДРС)

Время, мин	25 мин	80 мин	120 мин
Размеры, нм	99±5, 981±200, агрегаты	34±7, 906±70	6±1, 764±100

Итак, полимерные частицы с неравновесной морфологией получаются на стадиях, когда конверсия мономера относительно низкая. Процесс перехода к несферической морфологии можно считать неизбежным этапом при дисперсионной полимеризации, если принять за факт, что частицы часть времени растут по механизму коагуляции. Однако, частицы на начальных стадиях приобретают гладкую округлую форму довольно быстро по сравнению с периодом конверсии мономера. Скорость процесса «сглаживания» частиц зависит от ряда факторов, таких как температура полимеризации, тип и соотношение реагентов, количество сшивающего агента, стабилизатора и растворимости среды.

Методами РЭМ, ДРС и оптической микроскопии показано, что на ранних стадиях, в течение одного-трех часов после начала инициирования, в реакционной среде присутствует много фракций частиц различных размеров, включая частицы с аномальной морфологией. В процессе полимеризации происходит уменьшение количества фракций и уменьшение фракций с меньшими размерами частиц, вплоть до практически их полного исчезновения. Ранее уже высказывались предположения, что существуют процессы, которые не учтены в современной модели механизма ДП [60], [185]. Наблюдения описанные в данной работе указывают на то, что преобладающий рост частиц по механизмам гетеро - и гомокоагуляции на начальной стадии полимеризации является хорошим объяснением появления частиц несферической морфологии и существующего характера роста частиц, с явной, но неочевидной зависимостью размера от режима перемешивания в реакторе. На начальных стадиях ДП методами оптической микроскопии, РЭМ и ДРС показано, что частицы имеют широкое распределение по размерам, но это не позволяет утверждать, что в результате синтеза будут получены полидисперсные частицы. Широкое распределение по размерам также характерно для будущих моно- и квазимонодисперсных частиц на ранних стадиях синтеза.

Как уже говорилось выше, допущение о постоянстве числа частиц после 0-2% конверсии мономера не описывает наблюдаемые изменения морфологии и размеров частиц. В наиболее прогрессивной модели число частиц может уменьшаться из-за агрегации вызванной Бруоновской диффузией и за счет напряжения сдвига среды [108],[109]. Такая модель частиц предсказывает агрегацию максимально вплоть до

30 мин после начала инициирования, предполагая, что потоки в реакторе ламинарны. В эксперименте, по которому проверяли такую модель скорость перемешивания составляла 30 об/мин, хотя реально скорости перемешивания для частиц крупнее 2 мкм составляют не менее 100-400 об/мин. Очевидно, что скорость коагуляции сильно возрастает с увеличением скорости перемешивания, потому что напряжение сдвига среды зависит перемешивания. Более того в реальности режимы перемешивания могут быть самыми разными, это может быть верхнеприводное, шейкерное горизонтальное, орбитальное, орбитально-качающиеся, вибрационное перемешивание, перемешивание с помощью шейкера-переворачивателя. Все это приводит в тому, что течения в реакторе не всегда можно считать ламинарными, что на практике ведет к невоспроизводимости результатов.

3.2 Исследование влияния условий синтеза на процесс формирования микрогелей методом дисперсионной полимеризации

Частным случаем определенной молекулярной архитектуры полимерных частиц являются микрогели – частицы с эквивалентным диаметром в диапазоне 0,1-100 мкм, представляющие собой трехмерную сетку, состоящую из сшитых между собой полимерных цепей [186],[187]. Одним из наиболее простых способов получения частиц микрогелей в диапазоне 1-50 мкм является ДП. Однако, несмотря на успешность и популярность метода, существуют сложности при получении сферических монодисперсных частиц из-за тенденции частиц к агрегации [188]. На схеме (Рисунок 33 А) дана иллюстрация механизма формирования микрогелей и макрогеля, а также, в качестве примера, приведены снимки микрогелей со средним размером $3,98 \pm 1,92$ мкм (Рисунок 33 Б, В), состоящего из более мелких частиц с размерами порядка 0,5-0,2 мкм.

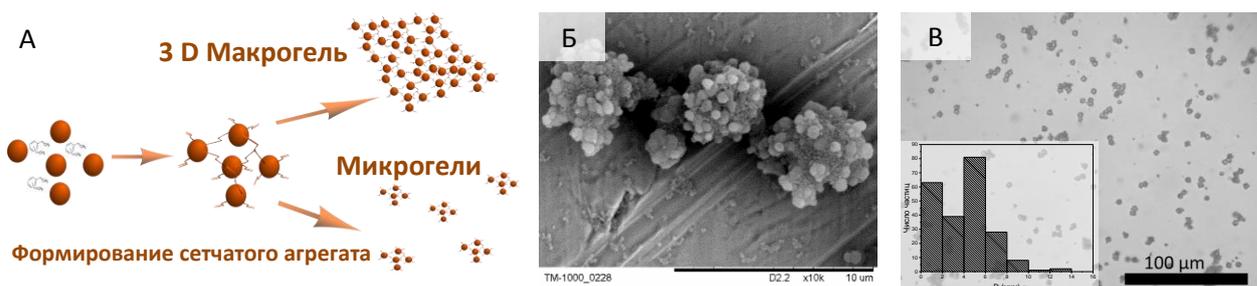


Рисунок 33 Схема формирования микрогелей/макрогеля (А); снимок РЭМ и оптической микроскопии (400х) микрогелей, полученных сополимеризацией стирола с кросс-мономером (ДВБ, 4,8 мас.%) в изопропанол (Б, В). Условия синтеза образцов ПС-ПДВБ в изопропанол представлены в Приложении В, Таблица В.2.

Ранее было установлено, что при сополимеризации дивинилбензола-55 и 4-метилстирола микросферы являются промежуточным состоянием между растворимыми в

среде олигомерами и полимерами, макрогелями и агрегатами. В данной работе при варьировании параметров в системах стирол-ДВБ и ММА-ЭГДМА также наблюдали все описанные состояния (Рисунок 34 А). Образование крупных агрегатов (>100 мкм) из сшитых между собой частиц микрогелей, образующих макрогели, в данной работе наблюдали при повышении доли мономера в смеси (> 10 об.% стирола) независимо от типа растворителя (Рисунок 34 Б,В). При увеличении доли инициатора выше 4,5 мас.% степень агрегации также заметно возрастает. Данные выводы справедливы вплоть до доли стабилизатора в реакционной смеси порядка 20,0 мас.% (ПВП-40).

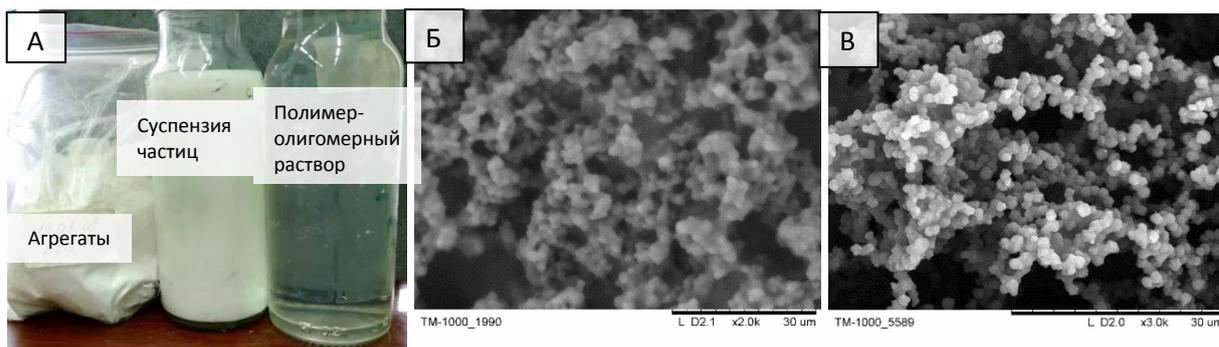


Рисунок 34 Фотография продуктов: агрегатов/макрогеля, однородной суспензии частиц, полимер-олигомерного раствора (А) и снимки РЭМ образцов макрогелей полученных в следующих условиях: этанол, 3,6 мас.% АИБН, 15,4 мас.%, ПВП-40, 12 об.% стирола, 6,0 мас.% ДВБ, 74°C (Б); бутанол-1, 1,3 мас.% АИБН, 15,0 мас.% ПВП-40, 12 об.% стирола, 6,6 мас.% ДВБ, 71°C (В)

В условиях, когда ДП типично приводит к образованию стабильно-растущих частиц, при добавлении сшивающего агента (1-7 мас.%) наблюдается быстрая агрегация по всему объему реакционной смеси, а именно, переход: стабильные частицы → макрогели, который обычно занимает несколько минут.

На снимках РЭМ (Рисунок 35) образцов частиц, которые были отобраны из реактора через разные промежутки времени после начала инициирования ДП, видно, что после добавления кросс-мономера морфология частиц и распределение частиц по размерам соответствует аналогичным продуктам ДП в отсутствии кросс-мономера. На 17-ой минуте на снимках наблюдаются частицы с эритроцитоподобной морфологией, в то время как на 35-й минуте наблюдается множество вогнутых частиц. Образование подобной вогнутой морфологии может быть связано с внутренним сжатием частиц, которое вызвано сшиванием полимерной сетки, фазовым разделением и искажением поверхности, связанным со столкновениями мелких частиц с более крупными. Сшитые частицы имеют более высокую вязкость по сравнению с аналогичными частицами в отсутствии кросс-сочетания, что предотвращает мгновенную оптимизацию формы до

сферической морфологии при их слиянии (коагуляции). На 77 минуте мин частицы в образце имеют тридисперсное распределение по размерам.

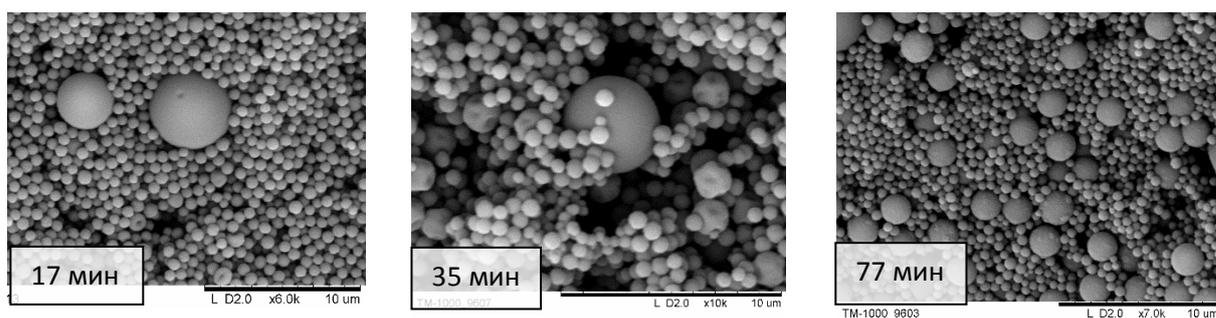


Рисунок 35 Эволюция морфологии частиц во времени на снимках РЭМ для образца ПС-ПВП-40b_1,8/13,5/17/2,0. Условия синтеза приведены в Таблице Б.3 Приложения Б.

Однако между 77 и 96 минутами происходит агрегация частиц, в результате чего были получены частицы макрогелей размерами 0,5-5 мм (Рисунок 36 А). При обработке ультразвуком такого образца в течение 20 минут удастся выделить небольшую долю частиц-агрегатов. Такая дисперсия неоднородна и некоторые частицы в ней имеют вогнутую форму (Рисунок 36 Б).

На кинетической кривой изменения концентрации продукта от времени видно, что между 96 и 155 минутами произошло скачкообразное увеличение концентрации во времени, что нехарактерно для образца с меньшей долей кросс-мономера, который был описан в предыдущей главе (Рисунок 36 В). Добавление кросс-мономера ускоряет процесс полимеризации за счет изменения относительной скорости сополимеризации [189] и усиливает влияние гель-эффекта (ускорение полимеризации, связанное с увеличением вязкости раствора), что вызывает т.н. эффект автоускорения [111].

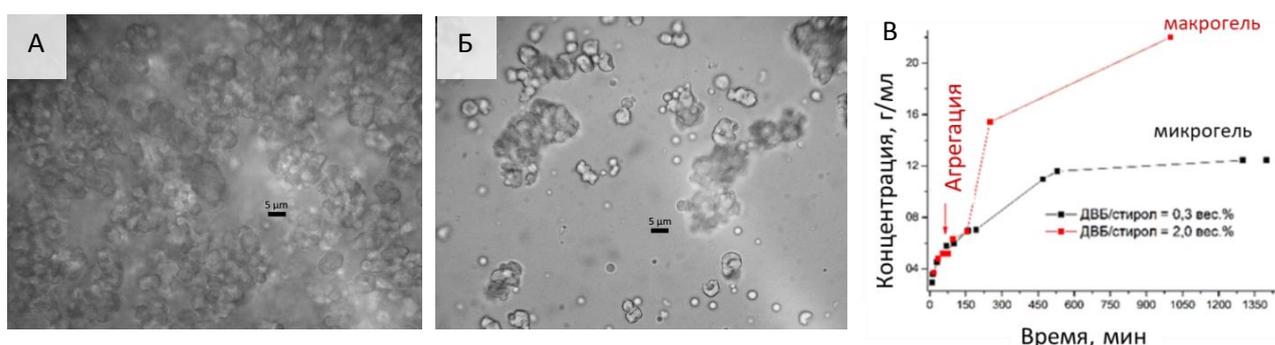


Рисунок 36 Снимок оптической микроскопии (1000x) макрогеля, который был получен при синтезе образца ПС-ПВП-40b_1,8/13,5/17/2,0 (А), и наиболее легкой фракции в этом продукте (Б). Изменение концентрации во времени для образцов ПВП-40b_1,8/13,5/17/2,0 и ПС-ПВП-40b_1,8/13,5/17/0,3, полученных с различным количеством ДВБ-80 в реакционной смеси (В). Условия синтеза приведены в таблице Б.3 Приложения Б.

Для изучения влияния растворимости среды на размер и морфологию продукта образцы были синтезированы в этаноле, изопропанол, бутаноле-1, гексанол-1. Размер частиц увеличивается в ряду этанол < изопропанол < бутанол-1 < гексанол. Также стоит отметить, что в этом ряду изменяется и морфология частиц от округлых частиц с неровной поверхностью до частиц морфологии «малинка» (Рисунок 37).

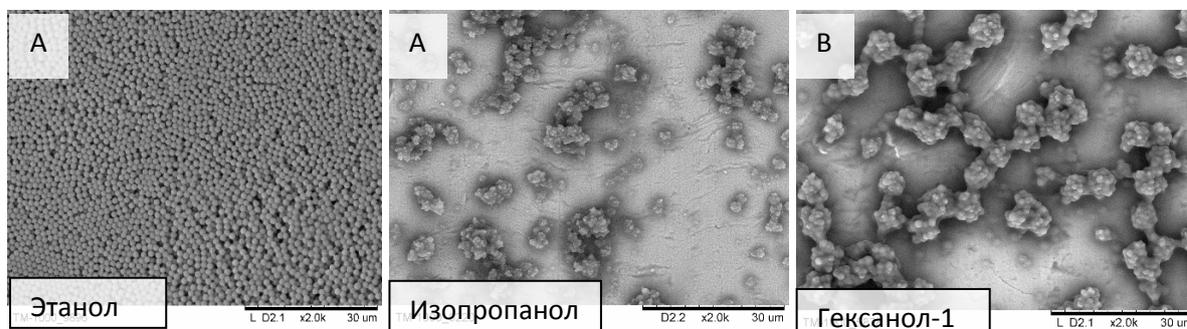


Рисунок 37 Снимки РЭМ типичных образцов ПС-ПДВБ микрогелей, полученных в этаноле (А), изопропаноле (Б), гексанол-1 (В) при температуре 74°C. Условия синтезов образцов приведены в Приложении В.

Некоторые обобщённые характеристики микрогелей, полученных в различных спиртах, представлены в таблице (Таблица 5). Для каждого спирта данные представлены по 4-6 образцам. При росте углеродной цепи растворителя наблюдается увеличение промежутка времени между иницированием и фазовым разделением, что объясняется увеличением растворяющей способности среды для олигомерных и полимерных цепей. Поэтому изначально образуется относительно много крупных зародышей, которые активно агрегируют в частицы. Увеличение размера частиц коррелирует с уменьшением соответствующих параметров растворимости Хансена [190],[191], связанных с диполь-дипольными взаимодействиями и энергией водородных связей.

В целом, в ряду температур 71-74-80°C можно отметить увеличение выхода, однако при увеличении температуры синтеза растворимость олигомеров и полимеров также возрастает, в связи с чем, как правило, увеличивается и выход побочного продукта, но не выход стабилизированных частиц. Следует также отметить, что для одних и тех же условий синтеза, в случае выхода сухого продукта, превышающее значение $45 \pm 10\%$, наблюдалась агрегация и образование большого количества побочного продукта/макрогеля, тогда как для выхода полимера менее $45 \pm 10\%$ основным продуктом являлись стабильные микрогели.

Наблюдения о связи выхода и состояния продукта относятся только к объемной доле мономера в диапазоне 8,0-9,5 об.% и при других соотношениях мономер/растворитель очевидно граница перехода стабильный микрогель-макрогель

будет сдвинута: при понижении объемной доли мономер/растворитель – в сторону повышения выхода, а при повышении объемной доли мономер/растворитель – в сторону понижения выхода стабильных частиц. На процесс образования стабильных микрогелей также также влияет характер кривой конверсии (ее крутизна). В этой связи возникает возможность использования этого явления, например посредством ступенчатой подачи мономера(ов), стабилизатора после образования стабильных частиц, что позволит получить более высокие выходы целевого продукта.

Таблица 5 Характеристики синтезированных при $72 \pm 1^\circ\text{C}$ ПС-ПДВБ микрогелей в различных растворителях^a

Растворитель	Диапазон средних размеров согласно РЭМ и оптической микроскопии, мкм	Параметры Хансена (δ_d , δ_p , δ_h), МРа ^{1/2}	Время наблюдаемого фазового разделения, мин	Диапазоны выхода микрогеля, %
Этанол	1,0-2,0	15,8; 8,8; 19,4	2-6	37-63%
Изопропанол	2,0-2,8	15,8; 6,1; 16,4	15-20	32-45%
Бутанол-1	2,7-3,9	16,0; 5,7; 15,8	30-50	34-54%
Гексанол-1	4,0-5,1	15,8; 4,3; 13,5	40-80	29-40%

^a При условии добавления ДВБ через 5-10 мин после инициирования ДП; АИБН/стирол 2,5-3,5 мас.%; об.% стирола в реакционной смеси 8,0-9,3 об.%; мас.% стабилизатора(ПВП-40) 18-20 мас.%; ДВБ/стирол 5-10 мас.%. Условия синтезов образцов приведены в Приложении В.

И хотя размер ПС частиц увеличивается в ряду спиртов от этанола к гексанолу, выход продукта падает. Последнее может быть косвенным образом связано с изменением морфологии, потому что частицы морфологии «малинка» существуют и в этаноле на ранней стадии конверсии, что уже обсуждалось в предыдущем разделе. Однако столь небольшие изменения выхода едва ли могут быть единственной причиной, по которой наблюдается значительное изменение морфологии частиц. Одно из наиболее правдоподобных предположений состоит в том, что при увеличении растворимости среды, однородное насыщение по всему объему полимерной частицы ДВБ-сшитыми полимерными цепями будет наблюдаться при более высокой степени сшивки. Такой вывод подтверждается данными по содержанию гель-фракции, нерастворимой в толуоле после экстрагирования в аппарате Сокслета. Так, реальное содержание гель-фракции в образцах, полученных в гексанол-1 с загрузкой ДВБ 4,8-5,7 мас.%, колеблется в диапазоне 7-17%, тогда как содержание гель фракции в образцах, полученных в этаноле, составляет 83-89% при загрузке ДВБ 5,3-6,3 мас.%. Из данных по содержанию гель-

фракции в полимерных частицах видно (Рисунок 38), что, действительно, для «хороших» растворителей содержание гель-фракции в образцах ниже по сравнению с «плохими» растворителями. При изменении растворимости среды в условиях установления равновесия в системе между раствором и полимерной частицей, в растворителе с большим сродством к продуктам полимеризации кросс-мономера, сшитых олигомеров будет оставаться больше, чем в «плохом» растворителе. Стоит отметить, что при увеличении растворимости мономеров в среде, содержание гель-фракции в частицах также падает, например, для частиц, полученных с соотношением 23 мас.% ЭГДМА/ММА (ПММА-ПВП-40e_2,0/26,6/4,5/23, ЭГДМА) в среде этанола, содержание гель-фракции составило $12 \pm 5\%$.

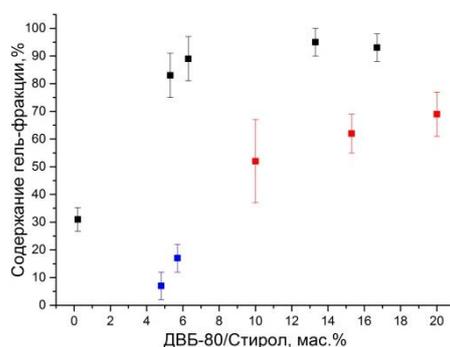


Рисунок 38 Содержание остаточной гель-фракции нерастворимой в толуоле: ■ – для образцов ПС-ПВП-40e_3,1/19,0/8,1_, полученных при 71°C в этанол/2-этоксиэтанольной смеси (17:1 об./об.) ■ – для образцов ПС-ПВП-40b_3,1/19,6/8,1_, полученных в бутаноле-1 при 75°C; ■ – для образцов ПС-ПВП-40g_3,0/18,3/9,4_, полученных в гексаноле-1 при 74°C. Условия синтезов образцов приведены в Приложении В.

Рисунок 39 А демонстрирует зависимость размера частиц от доли ДВБ по отношению к суммарной массе мономеров в смеси. В диапазоне 5,7-13,3 мас.% ДВБ размер частиц немного уменьшается и после достижения 100% сшивки (когда частицы полностью состоят из гель-фракции нерастворимой в толуоле), по-видимому, далее мало изменяется. В этом случае размер частиц контролируется временем фазового разделения, которое наступает тем быстрее, чем большее количество кросс-мономера было внесено в систему изначально. В то же время в случае мономерной смеси – ЭГДМА-ММА в этаноле (Приложение Р), размер частиц немного возрастает при увеличении количества кросс-мономера. Это может быть связано с необратимой за счет сшивки агрегацией частиц при повышении количества кросс-мономера и увеличением растворимости мономеров и продуктов их полимеризации в среде. Таким образом, увеличение реакций кросс-сочетания в ДП не всегда приводит к уменьшению размеров частиц, поскольку имеет

место ряд конкурирующих процессов, которые в определенных условиях могут приводить к противоположному эффекту.

Известно, что реакционная способность свободной виниловой группы в отношении образования межмолекулярных связей уменьшается с увеличением концентрации ДВБ или снижением температуры. Это снижение реакционной способности виниловой группы может быть вызвано главным образом уменьшением подвижности полимерных сегментов за счет увеличения степени сшивки [192]. Размер микрогелей с увеличением температуры практически не изменяется, но из-за быстрого увеличения конверсии агрегация также увеличивается и, как следствие, частицы становятся полидисперсными (Рисунок 39 Б). В связи с этим при исследовании зависимостей размера частиц от температуры целесообразно сильно уменьшать объемную долю мономера в реакционной смеси.

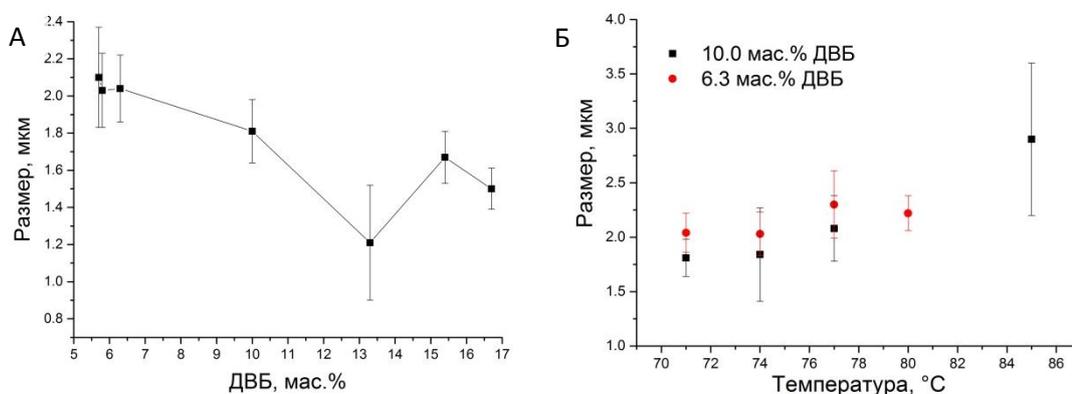


Рисунок 39 Размер ПС-ДВБ частиц, полученных в этаноле в зависимости: от содержания ДВБ (мас.%) (А); от температуры (Б) согласно данным оптической микроскопии. Условия синтезов образцов приведены в Приложении В, Таблица В.1.

Существует и достаточно распространено представление, что добавление кросс-мономера через некоторое время (от нескольких минут до нескольких часов) после иницирования основного мономера и зарождения стабильных частиц позволяет избежать агрегации [183],[123],[193]. Считается, что даже небольшие количества кросс-мономера способствуют широкому распределению частиц по размерам и приводят к частицам неровной формы и повышению степени агрегации [183]. Предположения о том, что небольшие количества ДВБ вызывают уширение распределения частиц по размерам, по видимому, несостоятельны, поскольку в работе получены контрпримеры, так, ниже приведен снимок РЭМ (Рисунок 40 А), на котором представлены квази-монодисперсные частицы с коэффициентом вариации 6%, при синтезе которых 6,0 мас.% ДВБ были введены в реакционную смесь одновременно с инициатором и основным мономером. Такой коэффициент вариации не уступает типичному коэффициенту вариации в ДП без кросс-мономера.

Что касается идеи добавления кросс-мономера уже после инициирования, то такой метод обладает уже отмеченным в перечисленных выше работах недостатком, а именно, неоднородностью распределения кросс-мономера в частице, если его добавление происходило через несколько часов после начала полимеризации. Это связано с тем, что первые 30-70% превращения основного мономера происходят в присутствии низкой концентрации сшивающего агента. Кроме того, целесообразно стремиться к уменьшению промежутка времени между инициированием и добавлением сшивающего агента, т.к. увеличение этого времени часто приводит к вторичному зародышеобразованию и, как следствие, полидисперсному продукту. В данной работе также были предприняты попытки воспользоваться преимуществами добавления кросс-мономера после начала инициирования, однако в исследованном диапазоне времен значительных преимуществ отмечено не было (Рисунок 40 Б). Такой метод, однако, уменьшает выход побочного продукта примерно в два раза.

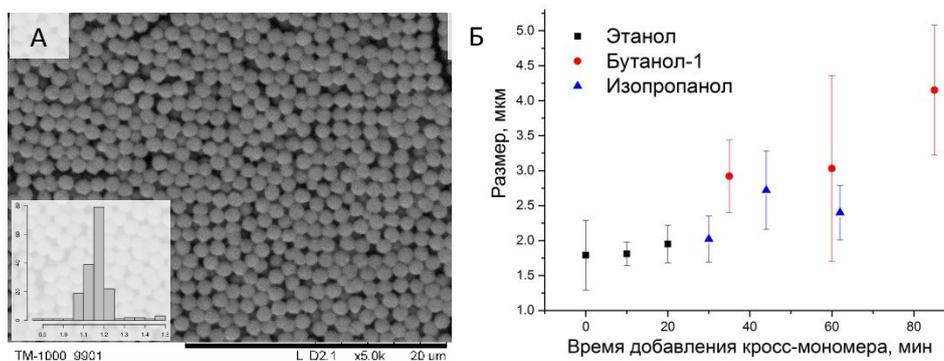


Рисунок 40 Снимок РЭМ и распределение по размерам ПС-ДВБ частиц, при синтезе которых в этаноле, ДВБ был введен в реакционную смесь одновременно с АИБН и стиролом (А); зависимость размера ПС-ДВБ частиц от времени добавления кросс-мономера (Б). Условия синтезов образцов приведены в Приложении В.

В целом, задача определения оптимального времени добавления кросс-мономера не является тривиальной ввиду широкого диапазона условий, в которых обычно проводится синтез с целью получения необходимого размера и коэффициента вариации частиц. Необходимо стремиться к таким условиям добавления кросс-мономера, чтобы это не приводило к уширению распределения частиц по размерам, но эмпирических данных для выбора этих условий пока явно недостаточно. Более того, в работе [130] было показано, что добавление кросс-мономера после 35 мин значительно снижает содержание гелевой фракции в конечном продукте. Существенным фактором, влияющим на распределение частиц по размерам, по-видимому, является температура добавления кросс-мономера и скорость его добавления в реакционную среду: распределение частиц по размерам было

более широким для синтезов, в которых скорость добавления кросс-мономера была высокой, а температура в реакторе была выше 60°C.

Интересно, что в синтезах со свежеперегранным ДВБ распределение частиц по размерам существенно шире и побочного продукта образуется гораздо больше, чем с исходным неочищенным реагентом (Рисунок 41). При добавлении ДВБ перед введением в реакционную смесь стирола с инициатором наблюдали бидисперсное распределение частиц по размерам и значительное увеличение степени агрегации (Рисунок 41 А). Это вероятно связано с высокой реакционной способностью п-дивинилбензола, которым становится обогащен полученный перегонкой продукт, и образованием большого количества зародышей, способных к кросс-полимеризации. В большинстве опытов с целью получения ПС-ПДВБ микрогелей содержание побочного продукта в итоговом образце составляет около 5-20 мас.% и зависит от объемной доли мономеров в смеси. При увеличении количества мономера (>8 мас.%), увеличении температуры и уменьшении количества стабилизатора степень агрегации как правило возрастает.

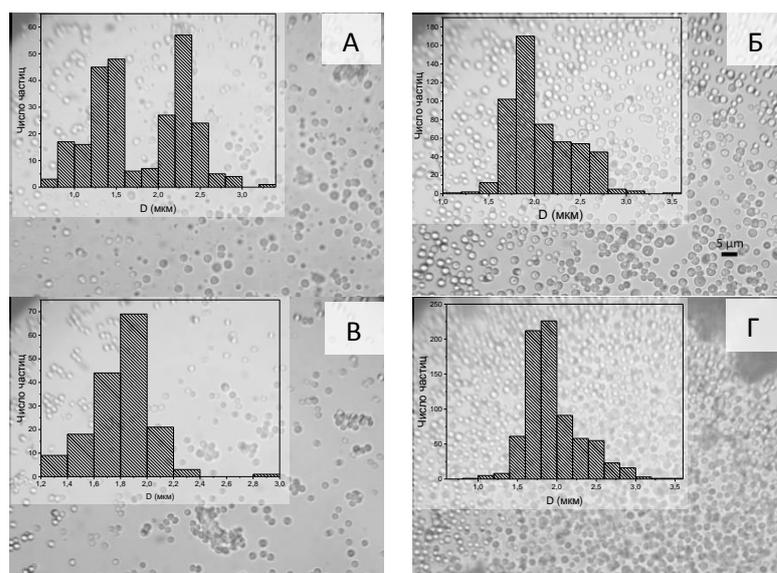


Рисунок 41 Снимки оптической микроскопии частиц полученных в этаноле при 71°C в синтезах с отдельной подачей ДВБ: образец ПС-ПВП-40е_2,6/19/8,1/10, при синтезе которого свежеперегранный ДВБ добавлен за 10 мин до введения стирола с растворенным инициатором (А); образец ПС-ПВП-40е_3,1/19/8,1/6,3 – свежеперегранный ДВБ добавлен через 35 мин после введения стирола с растворенным инициатором (Б); образцы ПС-ПВП-40е_3,1/19/8,1/10, при синтезе которых ДВБ добавлен через 10 мин (В) через 20 мин (Г) после введения стирола с растворенным инициатором. Масштаб всех четырех снимков одинаковый (1000х). Условия синтезов образцов приведены в Приложении В, Таблица В.1.

3.3 Синтез частиц несферической морфологии

Итоговое распределение частиц по размерам и форма частиц зависят от многих факторов, в первую очередь: от скорости и температуры добавления мономеров и кросс-мономера в реактор, времени добавления реагентов, состава реакционной смеси, химической чистоты реактивов. Кроме того, при росте глубины полимеризации уменьшается взаиморастворимость компонентов в микрогелях, что приводит к началу фазового разделения на микроуровне, и линейные молекулы остаются в составе частиц [128], при этом часть из них может экстрагироваться в растворитель и тогда получаются полые частицы (Рисунок 42 А). Также линейные молекулы могут выступать в качестве пластификатора, увеличивая подвижность системы, а значит и внутримолекулярных реакций (повышая глубину полимеризации внутри агрегата), что приводит к образованию частиц самой разнообразной морфологии (Рисунок 42). В качестве своеобразного «пластификатора» могут также выступать молекулы «хорошего» растворителя, например, толуола. Частицы несферической морфологии, представляющие собой агломераты случайной формы размером около $8,94 \pm 1,35$ мкм, состоящие из более мелких частиц размером $1,34 \pm 0,31$ мкм – это пример частиц, которые недостаточно пластифицированы, чтобы изменить свою морфологию до сферической (Рисунок 42 В).

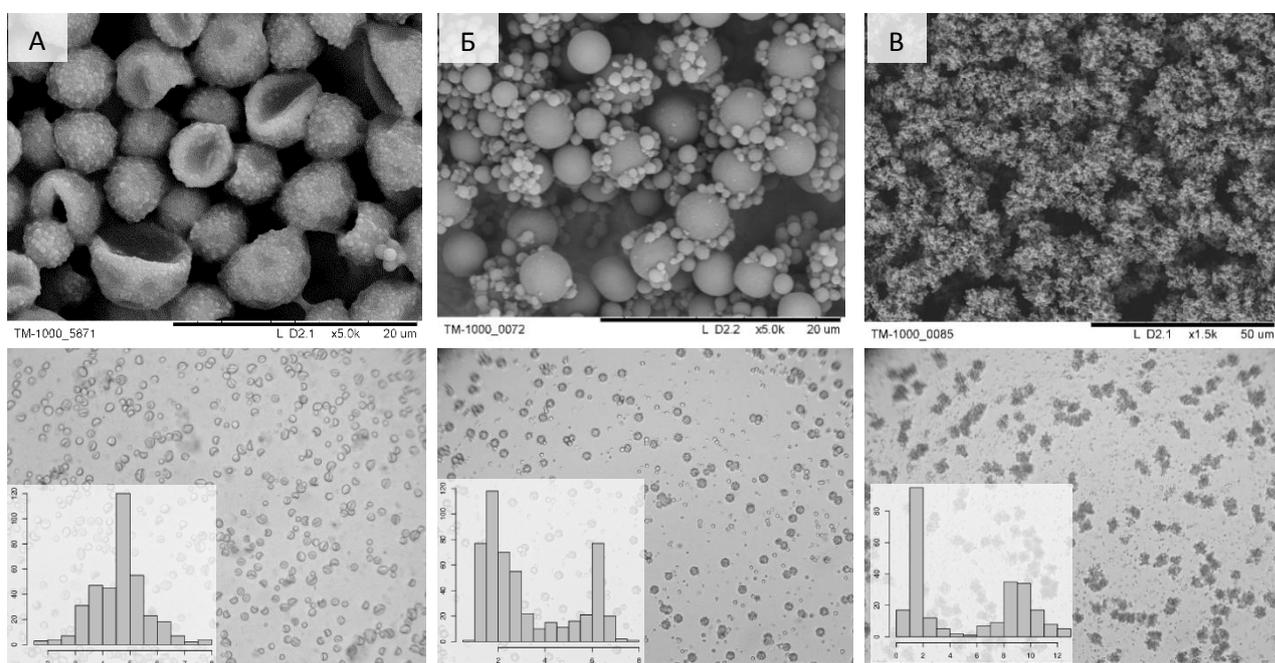


Рисунок 42 Снимки РЭМ и оптической микроскопии (400х) ПС-ПДВБ частиц несферической морфологии, полученные в среде: гексанол-1, ПС-ПВП-40g_3,0/18,3/9,4/2,0 (А); изопропанол:толуол = 21:5 об./об., ПС-ПВП-40i_3,0/18,3/9,2/3,2 (Б); изопропанол:толуол = 20:1 об./об., ПС-ПВП-40i_3,0/18,3/9,2/5,1 (В). Условия синтезов образцов приведены в Приложении В, Таблица В. 4-5.

Образование полых частиц может также происходить при агрегации мелких частиц в крупные из-за низкого содержания линейных молекул: поскольку в случае, когда мелкие первичные частицы являются достаточно жесткими (из-за кросс-сочетания), в процессе агрегации, даже при образовании плотнейшей упаковки частиц (что крайне маловероятно), будут образовываться полости внутри самих частиц-агрегатов.

Частицы ПС, полученные с добавлением кросс-мономера (>1 мас.%) в «хороших» растворителях (гексанол-1, изопропанол/толуол), довольно часто имеют несферическую и полую морфологию, особенно при содержании кросс-мономера не более 5 мас.%. Образцы, в которых содержатся частицы морфологии «малинка», обычно имеют бидисперсное распределение частиц по размерам (Рисунок 43 А). В таких образцах также можно обнаружить различную морфологию в одном образце, например, на Рисунке 43 Б представлен образец, в котором в значительных количествах присутствуют частицы типа «снеговик». В этой связи кажется возможным получать частицы морфологии «малинка» с преобладанием одного размера, обрывая процесс полимеризации при низких конверсиях мономера. Последний способ, как уже обсуждалось, имеет существенный недостаток: поскольку сама агрегация и оптимизация формы до сферической длится несколько секунд, «поймать» нужный момент довольно сложно, хотя в данной работе это удавалось сделать, но все же универсального способа разработано не было. Помимо би- или три-дисперсности подобных образцов существует еще одна проблема, а именно, возможная неоднородность морфологии частиц, которая возникает при добавлении кросс-мономера или стабилизатора в периоды коагуляции частиц (Рисунок 43Б,В). Так, например, образец ПС-ПВП-40b_3,1/19,6/8,1/16,7 (Рисунок 43В) был получен в результате неоднородной коагуляции, из-за чего некоторые частицы приобрели сферическую форму, а другие частицы схожего размера были «зафиксированы» в виде агрегатов из более мелких частиц. Здесь стоит отметить, однако, что такие образцы часто имеют $KV < 14\%$ и поэтому изменение скорости, способа и времени подачи кросс-мономера в реактор может привести к получению частиц несферической морфологии с относительно узким распределением частиц по размерам [123].

В то же время уже упоминалось, что для получения гарантированно узкого распределения частиц по размерам целесообразно добавлять мономер и кросс-мономер при температурах ниже начала инициирования полимеризации. Поскольку выполнение такой рекомендации противоречит вышеизложенной идеи получения частиц несферической морфологии, осуществление однородной подачи кросс-мономера в реактор представляется наиболее вероятным решением этой проблемы (например,

посредством увеличения скорости перемешивания реакционной смеси и, одновременным, уменьшением скорости подачи кросс-мономера).

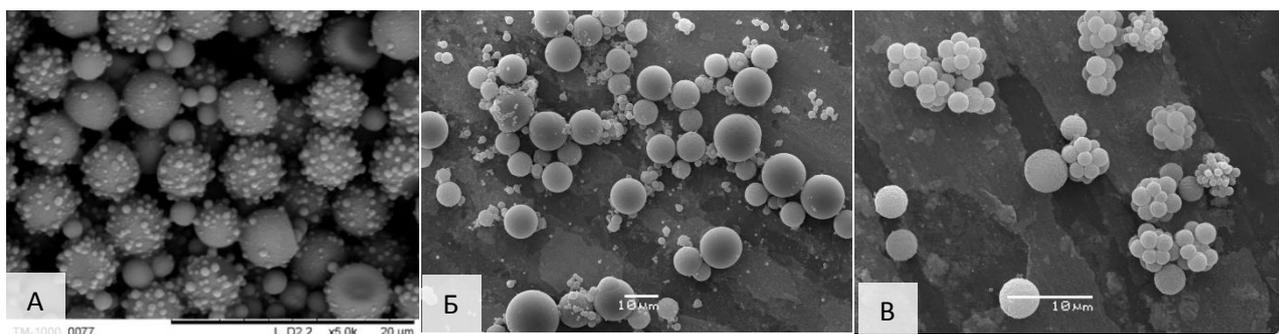


Рисунок 43 Снимки РЭМ ПС-ПДВБ частиц морфологии «малинка», полученные в среде: изопропанол:толуол = 20:1 об./об., ПС-ПВП-40i_3,0/18,3/9,2/2,0 (А); бутанол-1, образец ПС-ПВП-40b_3,1/23,0/9,9/8,5, полученный введением ДВБ на 140 мин после начала инициирования (Б); бутанол-1, образец ПС-ПВП-40b_3,1/19,6/8,1/16,7, полученный введением ДВБ на 85 мин после начала инициирования полимеризации стирола (С). Условия синтезов образцов приведены в Приложении В, Таблица В.3, В.5.

На снимках РЭМ и оптической микроскопии (Рисунок 44) показаны образцы, полученные в изопропанол, параллельно, в одинаковых условиях, но при добавлении ДВБ в разное время после начала полимеризации стирола. Во всех трех случаях кросс-мономер добавляли в реактор после фазового разделения, которое происходило через 17 ± 2 мин после начала полимеризации стирола. В соответствии с рассуждениями, проведенными в разделе 3.1 главы 3, предполагается, что во всех этих случаях во время добавления ДВБ частицы способны расти по механизму коагуляции. На снимках видно, что при изменении времени добавления ДВБ наблюдается различная морфология частиц, однако средние размеры частиц мало изменяются: ($2,02 \pm 0,45$ для 30 минут; $2,72 \pm 0,64$ для 44 мин; $2,40 \pm 0,55$ для 60 минут). Стоит отметить, что согласно оптической микроскопии частицы, при получении которых ДВБ добавляли через 30 мин после инициирования полимеризации стирола имеют однородную внутреннюю структуру, тогда как более позднее добавление кросс-мономера приводит к появлению частиц типа «ядро-оболочка».

Не менее интересный результат был получен для частиц, синтезированных в бутаноле-1, где кросс-мономер в разных количествах добавляли параллельно в три реактора на 85 ± 2 мин после начала полимеризации стирола (Рисунок 45). Средние размеры для частиц, полученных с 10,0 мас.% ДВБ составляют $2,85 \pm 0,63$; с 20,0 мас.% – $3,50 \pm 0,74$ мкм. В случае с 15,3 мас.% ДВБ образец получился очень неоднородным и полидисперсным, в нем присутствуют как частицы сферической морфологии размером

порядка 3,9 мкм, так и частицы произвольной морфологии со средним размером порядка 5 мкм.

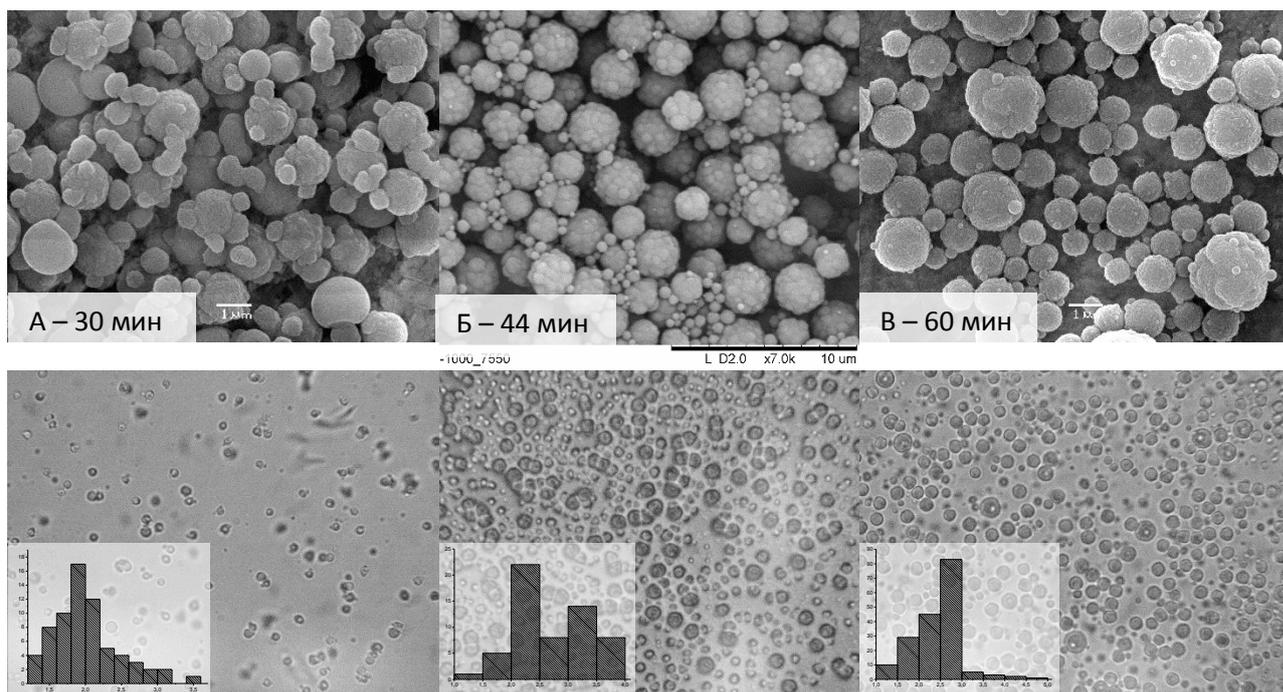


Рисунок 44 Снимки РЭМ и оптической микроскопии (400х) ПС-ПДВБ частиц различной морфологии, полученные в изопропанолe, в условиях параллельного эксперимента с разным временем добавления кросс-мономера, через: 30 мин (А); 44 мин (Б); 60 мин (В) после начала полимеризации стирола. Условия синтезов образцов приведены в Приложении В, Таблица В.2.

Таким образом, при увеличении доли ДВБ в смеси морфология частиц существенно изменяется, а КВ частиц увеличивается. На снимках РЭМ образца ПС-ДВБ (Рисунок 45 А) видно, что даже близкие по размерам частицы имеют различную морфологию поверхности, так, часть частиц выглядит гладкой, тогда как другая часть имеет ребристую поверхность. Такие различия морфологии в рамках одного образца становятся особенно выраженными при переходе от этанола к бутанолу-1 и были связаны с увеличением вязкости среды и повышением растворимости мономеров. Известно, что относительная активность мономеров может существенно изменяться в зависимости от параметров растворимости среды[194]. Однако неоднородности морфологии от частицы к частице в пределах одного образца на качественном уровне можно объяснить увеличением вязкости среды, которая замедляет гомогенизацию в системе за счет диффузии. В то же время увеличение растворимости олигомерных и полимерных цепей способствует локальной подвижности реакционноспособного сегмента[195], в связи с чем

большее количество ДВБ способно вступать в реакцию кросс-сочетания, чем это характерно для этанола, метанола, воды или других подобных растворителей.

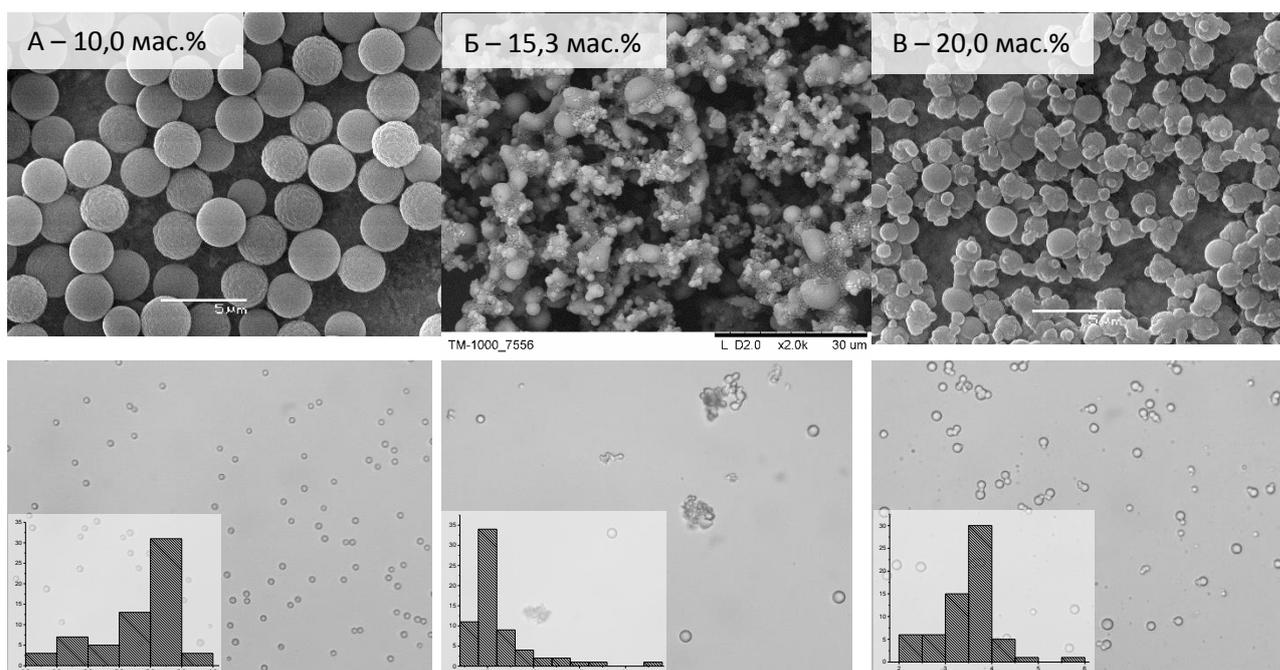


Рисунок 45 Снимки РЭМ и оптической микроскопии (400х) ПС-ПДВБ частиц различной морфологии, полученные в бутаноле-1 при 75°C в условиях параллельного эксперимента с разным количеством кросс-мономера: 10,0 мас.% (А); 15,3 мас.% (Б); 20,0 мас.% (В). Условия синтезов образцов приведены в Приложении В, Таблица В.3.

Все большую популярность для создания частиц несферической морфологии набирает идея, суть которой состоит в следующем: предварительно полученные частицы помещают в «хороший» растворитель и прикладывают силы в определенном направлении, например, посредством использования темплатов или перемешиванием, вызывая, таким образом, механическую деформацию частиц [2],[120],[122],[196]. В настоящей работе предпринята попытка оптимизировать описанную в литературе методологию использования вязкотекучих свойств полимера для получения частиц анизотропной морфологии. Обычно для получения таких частиц используются многостадийные методики, занимающие большое количество времени. Предложенная нами идея состоит в том, что синтез частиц проводится в двух смешиваемых в любых соотношениях растворителях, один из которых имеет относительно низкую температуру кипения и плохую растворяющую способность по отношению к полимерным частицам (растворитель 1), а другой (растворитель 2) должен иметь относительно высокую температуру кипения и быть «хорошим» растворителем для полимерных частиц. Преимущество такого метода состоит в том, что синтез происходит в одном и том же реакторе в одну стадию и не требует большого количества времени.

На снимке РЭМ (Рисунок 46) показаны частицы, которые были получены в среде этанол/2-этоксиэтанол при условии практически полного испарения этанола из реакционной среды во время синтеза. В таких условиях растворимость среды увеличивалась с испарением этанола (температура кипения этанола 78°C, а температура кипения 2-этоксиэтанола 135°C), и вязкотяжучее состояние полимера в «хорошем» растворителе позволило деформировать частицы. Однако таким методом монодисперсные частицы получить не удалось.

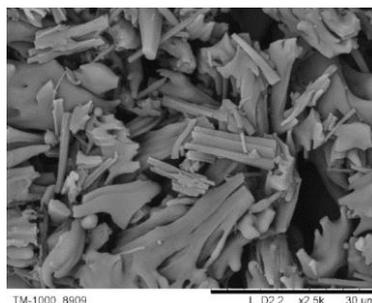


Рисунок 46 Частицы ПС несферической морфологии, полученные в одну стадию методом ДП с испарением этанола из смеси этанол/2-этоксиэтанол (5:1 об./об.). Условия синтеза образца приведены в разделе 2.3.2 Экспериментальной части.

Было обнаружено, что крупные частицы (порядка 5-15 мкм) с относительно низкой молекулярной массой, полученные в отсутствие кросс-мономера, имеют неравновесную неустойчивую морфологию. Так, при хранении в «хорошем» растворителе, особенно при повышенной температуре, такие частицы могут переходить либо к шарообразной морфологии, т. е. сглаживаться (как уже было показано в разделе 3.1), либо агрегировать в более крупные частицы. Например, снимки образца ПММА-ПВП-40е_5,0/4,9/10/0 без сшивки (Рисунок 47), который изначально представлял собой крупные полидисперсные частицы, иллюстрируют переход из микрогетерогенного состояния к макроскопическим масштабам после хранения в течение трех лет в исходном растворителе. Если бы вязкотекучие преобразования не играли существенной роли в этом процессе, то после хранения следовало бы ожидать шарообразных микрогетерогенных включений, которые изначально составляли систему, однако на снимке оптической микроскопии наблюдается практически гомогенная фаза полимера даже без узловой морфологии (Рисунок 47 Б, В). Частицы не просто срослись в местах стыковки частиц, а образовали однородный монолит.

Еще один перспективный способ получения частиц анизотропной морфологии – метод микрофазового разделения[57]. Фазовое разделение при определенных условиях приводит к образованию иерархически пористых полимерных частиц[197].



Рисунок 47 Снимок оптической микроскопии образца ПММА-ПВП-40е_5,0/4,9/10/0 на основе ПММА без шивки сразу после синтеза (А); фотография этого же образца (Б) и снимок оптической микроскопии (1000х) после хранения в хорошем растворителе в течение трех лет (В). Условия синтеза образца приведены в Приложении Г.

На снимках РЭМ и оптической микроскопии (Рисунок 48) показаны ПС-ПДВБ частицы, полученные методом микрофазового разделения: при достижении КТФ (критической температуры флокуляции) происходит фазовое разделение и образуются частицы несферической морфологии. В зависимости от скорости охлаждения, образуется различная морфология частиц. Так, при медленном охлаждении гомогенной реакционной смеси (Рисунок 48 А) образуется смесь пористых сфероидов с различным угловым эксцентриситетом. При относительно быстром охлаждении гомогенной смеси образуется смесь частиц преимущественно сферической морфологии (как с гладкой, так и с неровной поверхностью), но при этом встречаются также полые частицы и частицы вытянутой формы (Рисунок 48 Б). В случае если к моменту охлаждения реакционной смеси новая фаза уже начала образовываться морфология частиц в образце становится еще более разнообразной, а распределение частиц по размерам еще больше уширяется (Рисунок 48 В).

Сложность получения одинаковых частиц (с легко воспроизводимыми морфологией и размером) является серьезным препятствием для реализации практического применения методов микрофазового разделения. Результаты других авторов, а также результаты численного моделирования совпадают с экспериментальными результатами, полученными в данной работе[198],[199]. Так, результаты моделирования предсказывают, что более крупные (мелкие) частицы образуются раньше по времени в области более высокой (низкой) концентрации/температуры. В случаях, когда направление градиентов температуры и начальной концентрации не совпадают, их эффекты конкурируют друг с другом, что обеспечивает получение трех различных типов морфологии частиц[198].

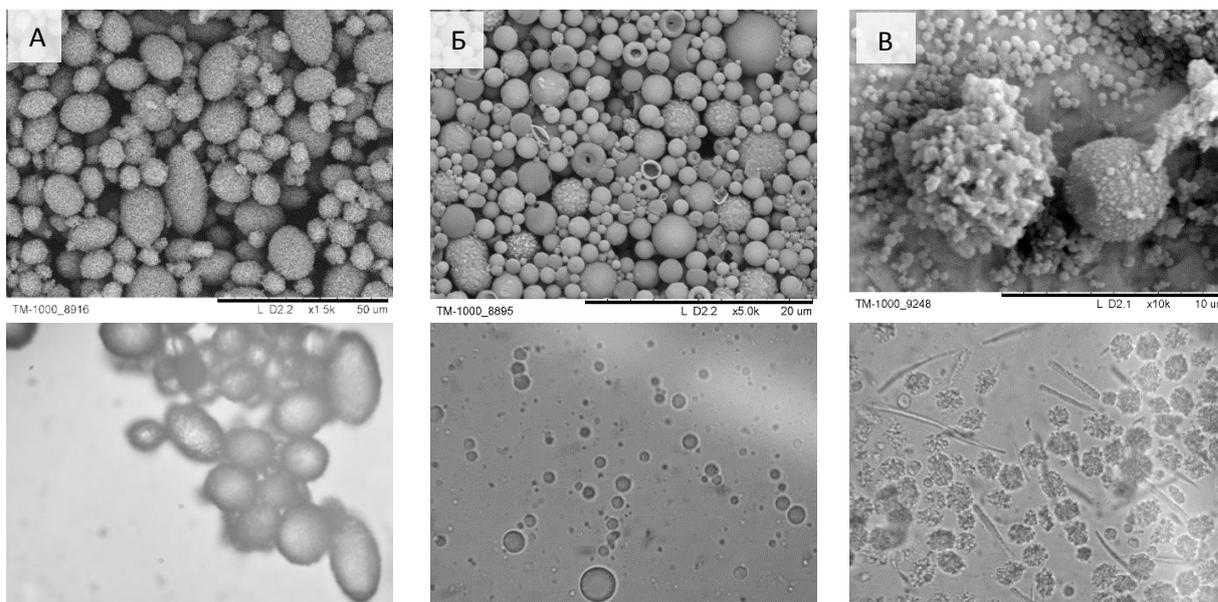


Рисунок 48 Снимки РЭМ и оптической микроскопии (1000х) образцов ПС-ДВБ частиц, полученных методом микрофазового разделения: ПС-ПВП-40е_{3,2/18,3/9,1/8,0} – охлаждение реакционной смеси за 4 часа с 93°С до 34°С (А); ПС-ПВП-40е_{3,2/18,3/9,1/8,0} – охлаждение реакционной смеси за 15 мин с 93°С до 30°С (Б); ПС-ПВП-40е_{2,6/17,2/9,6/8,0} – охлаждение реакционной смеси за 4 часа с 92°С до 32°С (В). Условия синтеза образцов приведены в разделе 2.3.3 Экспериментальной части.

В настоящей работе предполагается, что значительное влияние на морфологию частиц полученных микрофазовым разделением оказывает стерический стабилизатор, роль которого состоит в том, что ПВП, будучи плохо растворим в полимерной фазе, захватывает часть растворителя, в результате чего образуются поры и полости. Из данных, представленных в работе[200] по переосаждению частиц, предварительно полученных методом ДП, наглядно видно, что когда такие частицы образуют новую фазу и это происходит достаточно медленно, стерический стабилизатор успевает по большей части распределиться на поверхности частиц. Если же фазовое разделение в системе происходит быстро, то стабилизатор, который хорошо растворим в дисперсионной среде, не распределяется по поверхности и именно поэтому частицы получают пористыми.

В данной работе также был проведен ряд синтезов частиц на основе ПММА/ПЭГДМА и были получены частицы различной морфологии (Приложение Г, Р). Так, например, были получены макропористые частицы размером порядка 25 мкм, частицы морфологии «веретено» и высокопористые полидисперсные частицы анизотропной морфологии (Рисунок 49). ММА имеет более высокую растворимость в этаноле, чем стирол, в связи с чем ДП ММА принято проводить в метаноле[201]. Если в случае системы стирол-этанол-АИБН фазовое разделение происходит в диапазоне

температур 60-85°C и вызвано достижением критической молекулярной массы растущей полимерной цепи в течении 3-10 минут после начала полимеризации, то в случае системы ММА-этанол-АИБН, полимерные цепи не достигают таких величин M_n , и фазовое разделение зачастую происходит уже после окончания полимеризации при охлаждении реакционной смеси. Например, при температуре 77°C фазовое разделение происходит только при понижении температуры в реакторе, т.е. при достижении КТФ. В то же время известно, что при температуре 77°C ПММА ($M_n = 48\ 000$ г/моль, $M_w/M_n \approx 1,8$) уже растворим в этаноле[202]. По этой причине в качестве реакционной среды для ММА в ДП часто выбирают метанол, понижают температуру синтеза до 55-60°C и используют инициатор с относительно низкой температурой разложения[118],[203]. В то же время эта особенность системы позволяет легко получить пористые частицы несферической морфологии (Рисунок 49).

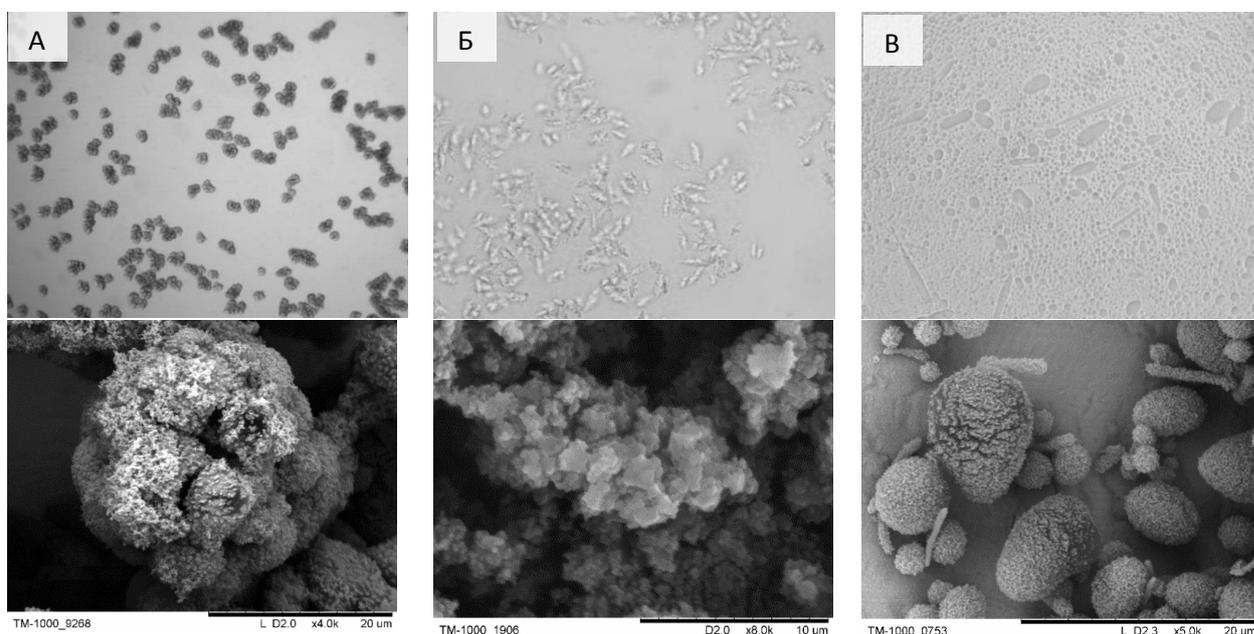


Рисунок 49 Снимки РЭМ и оптической микроскопии (400х) частиц на основе ПММА-ПЭГДМА различной морфологии: ПММА-ПВП-40е_2,0/26,6/10,0/22 (А), ПММА-ПВП-40е_2,0/26,6/4,5/23 (Б), ПММА-ПВП-40е_2,0/26,6/9,1/11 (В). Условия синтеза образцов приведены в Приложении Г.

На основании проведенных экспериментов (Приложение С), в отношении различных кросс-мономеров (ЭГДМА, ДЭГДМА, ТЭГДМА), которые были использованы в реакциях сополимеризации с ММА, было отмечено следующее: 1 – чем больше добавлено ЭГДМА, тем быстрее происходит фазовое разделение; 2 – в ряду кросс-мономеров ЭГДМА-ДЭГДМА-ТЭГДМА фазовое разделение (начальная температура 77°C) происходит при охлаждении сначала в системе ПММА/ПЭГДМА-этанол, затем в

системе ПММА/ПДЭГДМА-этанол. В системе ПММА/ПТЭГДМА-этанол фазового разделения не происходит даже при комнатной температуре вплоть до испарения растворителя.

3.4 Заключение к главе 3

В работе показано, что ПС частицы, получаемые методом ДП, склонны коагулировать в первые несколько часов после фазового разделения, несмотря на наличие достаточного количества стерического стабилизатора в реакционной смеси, и скорость роста частиц зависит от молекулярной массы стабилизатора. Несмотря на относительно протяженный период коагуляции (≥ 60 мин), образуются монодисперсные или квази-монодисперсные частицы. В условиях значительного избытка стерического стабилизатора, при дальнейшем повышении его концентрации, КВ частиц продолжает уменьшаться, что свидетельствует о том, что избыток хорошего стабилизатора не является единственным условием для эффективной стабилизации частиц. Показано, что в условиях стерической стабилизации механизм роста ПС частиц не зависит от молекулярной массы и массовой доли стабилизатора (ПВП) в диапазоне 10 000 – 360 000 г/моль. Предложено использовать модель коалесценции капель несмешивающихся жидкостей в турбулентном потоке для оценки изменения размера частиц в ДП в течение первых нескольких часов после инициирования.

Выявлен существенный вклад коагуляции на изменение морфологии получаемых частиц в процессе их роста. Разработаны методики получения монодисперсных микрогелей различного диаметра и морфологии. Использование способности частиц изменять и оптимизировать свою форму в процессе коагуляции, а также варьирование растворимости и состава среды, позволяет получать полые частицы и частицы несферической морфологии. Исходя из изложенного механизма роста частиц, для фиксации неравновесной морфологии в настоящей работе предлагаются следующие способы: добавление сшивки, быстрое охлаждение системы, добавление плохого растворителя или хорошего стабилизатора в период, когда рост частиц протекает за счет активной гомо- и гетерокоагуляции – т. е. в течении первых 1-6 часов после начала инициирования.

Глава 4. Разработка методик синтеза монодисперсных частиц методом осадительной полимеризации и методом двухстадийного набухания

4.1 Осадительная полимеризация

Синтез сшитых монодисперсных частиц методом ОП без добавления в реакционную смесь стабилизаторов получил свое развитие благодаря работам К. Ли, Х. Штовера[204]. Возможность получения монодисперсных частиц была продемонстрирована на трехкомпонентной системе ацетонитрил-ДВБ-АИБН [204]. К сожалению, данный метод довольно слабо развивается, к настоящему времени так и не была разработана стратегия выбора системы растворитель/кросс-мономер/инициатор, и основным мономером по-прежнему остается ДВБ. Однако проблема ДВБ состоит в том, что коммерчески доступным является технический дивинилбензол, в основном состоящий из смеси мета- и пара-изомеров дивинилбензола, изомеров этилвинилбензола и диэтилбензола, нафталина, и в лабораторных условиях при вакуумной перегонке в основном удаляют ингибитор и высококипящие компоненты. «Очищенный» таким образом дивинилбензол очень реакционноспособен, по-прежнему имеет варьированный состав и может храниться при 2-8°C обычно не более нескольких дней. В связи с этим дивинилбензол-80 технической марки чаще всего не очищают, что, конечно, не улучшает показатели воспроизводимости свойств продуктов полимеризации. Кроме того, из-за отсутствия стабилизатора частицы могут легко коагулировать при вариациях режима перемешивания, масштабирования, и этот метод практически не позволяет полимеризовать более 4-5 об.% кросс-мономера в реакционной смеси, что также ограничивает его использование. На Рисунке 50 продемонстрированы частицы, полученные в сходных условиях, с близкими выходами сухого вещества 55% (А), 59 % (Б), 63% (В) и как видно из этих снимков, степень агрегации частиц сильно различается.

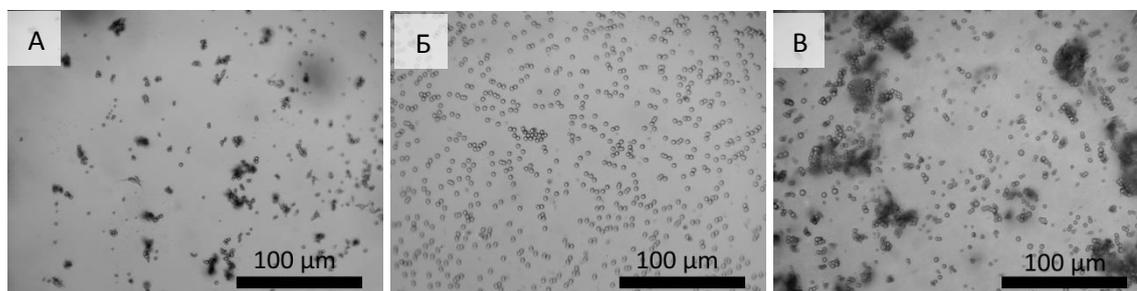


Рисунок 50 Снимки оптической микроскопии (400 х) ПДВБ образцов, полученных методом ОП в отсутствие стабилизатора по Ли-Штоверу: ПДВБ_{1,22/2,25} (А); ПДВБ_{1,46/2,50} (Б); ПДВБ_{2,93/2,50} (В). Условия синтеза образцов приведены в Приложении Д и разделе 2.3.4 Экспериментальной части.

Довольно серьезной проблемой ОП по Ли-Штоверу является воспроизводимость при масштабировании и изменении режима перемешивания, что показано как в данной работе, так и в работах других авторов. Такой результат можно объяснить тем, что из-за отсутствия стабилизатора рост частиц до определенной концентрации и глубины полимеризации происходит преимущественно по механизму коагуляции. В пользу этого утверждения есть следующие аргументы: на снимках РЭМ (Рисунок 51 А, Б) показаны частицы, полученные в ацетонитриле по типичной стратегии синтеза, характерной для данного метода, и состоящей в том, чтобы использовать небольшую объемную долю мономера (обычно не более 2-4 об.%), при этом массовая доля инициатора обычно лежит в диапазоне 0,5-10,0 мас.% [204], и можно видеть, что частицы из образца №1 состоят из более мелких частиц, а образец № 2 содержит частицы-димеры из двух слипшихся микросфер. Более того, при добавлении в ацетонитрил ДМСО удалось получить частицы, состоящие из двух-шести первичных частиц (Рисунок 51 В). Для данного метода, в целом, характерно образование частиц несферической морфологии, поэтому рост по механизму коагуляции объясняет получаемые результаты [205],[206]. Согласно литературным данным в ОП довольно часто наблюдается явление гомокоагуляции с образованием квази-монодисперсных частиц. Квази-монодисперсные частицы несферической морфологии были получены в уксусной кислоте, в том числе с добавлением других релевантных растворителей, что было показано на большом количестве экспериментов в работе [207]. Сополимеризация малеинового ангидрида с дивинилбензолом также приводит к квази-монодисперсным частицам несферической морфологии [208].

Преимущество частиц аномальной морфологии полученных из кросс-мономера состоит в том, что они достаточно жестко фиксированы и не будут терять форму в хорошем растворителе или при нагревании.

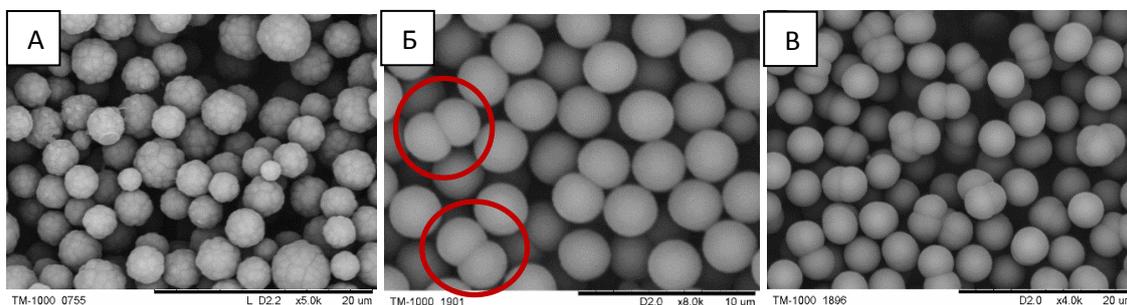


Рисунок 51 Снимки РЭМ частиц ПДВБ, полученных методом ОП по Ли-Штоверу: в ацетонитриле – ПДВБ_1,22/2,25 (А) и ПДВБ_1,46/2,50 (Б); в ацетонитриле:ДМСО (1:1) – ПДВБ_2,20/3,33 (В). На снимках красной окружностью показаны частицы-димеры. Условия синтеза образцов приведены в Приложении Д и разделе 2.3.4 Экспериментальной части.

Ацетонитрил был назван некоторыми исследователями «уникальным» растворителем для синтеза монодисперсных частиц по методу Ли-Штовера, и это было связано с тем, что он хорошо растворяет олигомерные цепи поли-ДВБ, гипотетически выступающие в роли стерического стабилизатора для формирующихся частиц [209]. Однако была показана возможность синтеза подобных частиц и в других растворителях, например, в растворителях – метилэтилкетон/гептан для смеси мономеров – дивинилбензола/4-метилкетона, дивинилбензола/малеинового ангидрида [188],[208]. Монодисперсные кросс-полимерные частицы могут быть также получены при добавлении в реакционную среду до 40 об.% толуола [209],[206], что нашло широкое применение для синтеза пористых частиц для хроматографических приложений[210]. В работе [207] приведены данные по сравнению параметров Хансена растворителей, в которых возможно успешно получать подобные частицы, и на их основании было выдвинуто предположение, что для формирования монодисперсных микросфер компонента δ_d должна иметь значение в районе $15,4 \text{ МПа}^{1/2}$, δ_h должно быть ниже $13,5 \text{ МПа}^{1/2}$, тогда как значение δ_p не играет значительной роли в изменении морфологии продукта. Список возможных мономеров и растворителей, однако, очень немногочислен и перебор нескольких десятков возможных растворителей с близким параметром Гильдебранда не дал положительных результатов по синтезу стабильных монодисперсных частиц [204]. В настоящей работе также была предпринята попытка выбора подходящих растворителей, но представлялось более целесообразным выбирать растворители с близкими параметрами Хансена и сравнивать отдельные компоненты, поскольку использование параметров Гильдебранда для таких целей некорректно и приводит к частым ошибкам [211]. В качестве возможных растворителей было предложено использовать ДМСО и ацетон. В ДМСО однако были получены крупные агрегаты и частиц сферической морфологии получить не удалось (Рисунок 52 А, Б). в ацетоне же были получены отдельные частицы с бидисперсным распределением по размерам (Рисунок 52 В). Таким образом, был предложен перспективный растворитель – ацетон, для синтеза ПДВБ частиц методом ОП в отсутствии стабилизатора.

Как видно из таблицы (Таблица 6), несмотря на относительно близкие компоненты параметров растворимости у ДМСО, ацетона и ацетонитрила, морфологически продукты полимеризации довольно сильно отличаются.

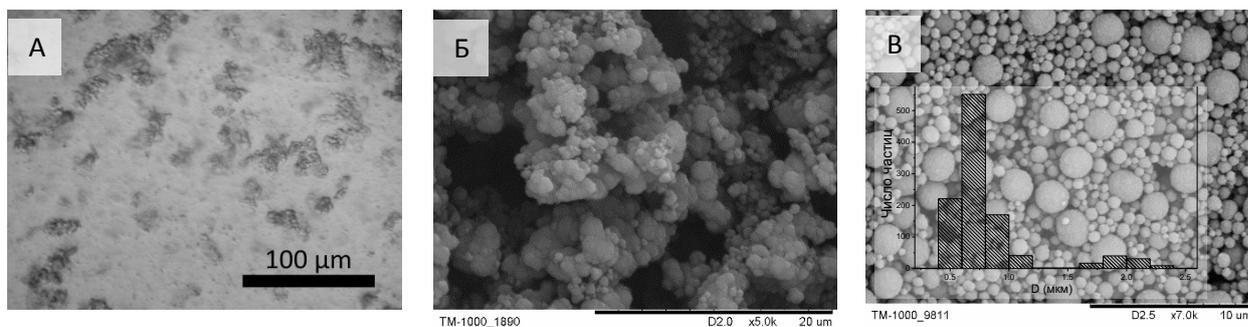


Рисунок 52 Частицы ПДВБ, образец ПДВБ_1,65/5,00, полученные в ДМСО: снимок оптической микроскопии, 400х (А), снимок РЭМ (Б). Снимок РЭМ частиц, полученных в ацетоне в образце ПДВБ_4,27/2,25 (В). Условия синтеза образцов приведены в Приложении Д и разделе 2.3.4 Экспериментальной части.

Таблица 6 Параметры растворимости Хансена для некоторых растворителей, МПа^{1/2}

Соединение	δ_d	δ_p	δ_h
Ацетонитрил	15,3	18,0	6,1
Ацетон	15,5	10,4	7,0
Диметилсульфоксид	18,4	16,4	10,2
Метилэтилкетон	16,0	9,0	5,1
ПВП-40	17,4	8,8	14,9
п-Дивинилбензол	18,6	1,0	7,0

Наибольшая склонность полимера к растворению возникает, когда его радиус взаимодействия включает в себя параметр растворимости растворителя, но для сшитых полимеров, таких как ПДВБ, характеристика растворителя, при котором наблюдается максимальное набухание кросс-полимера принимается за параметр растворимости. Для ПДВБ без сополимеров в литературе значения параметров растворимости не приводятся, но приведены значения для сополимеров стирола с дивинилбензолом (5-20%), которые варьируются в диапазонах 17,4-18,6 (Дж/см³)^{1/2} [138]. Очевидно, что такие значения реализуются уже на начальной стадии полимеризации и частицы на основе ПДВБ, полученные с высоким выходом полимера, будут иметь даже более высокие значения параметров растворимости, несмотря на то, что значительная часть двойных связей ДВБ не реагируют уже при небольших глубинах превращения из-за малой доступности двойных связей для активных центров [212],[195]. Таким образом, справедливо предположить, что ПДВБ не способен активно коагулировать уже на начальных стадиях роста частиц. На Рисунке 53 А, Б представлены снимки РЭМ и оптической микроскопии образца ПДВБ, полученного методом ОП в стеклянном реакторе, снабженном

верхнеприводной мешалкой и капилляром для отбора проб. На Рисунке 53 В, Г представлены зависимости среднего размера частиц и концентрации полимера от времени для этого образца. Несмотря на то, что распределение частиц по размерам широкое и образец, по сути, полидисперсный (Приложение Т), можно отметить следующее: (1) среднее отклонение увеличивается по мере увеличения глубины протекания процесса; (2) резкий подъем на графике, по-видимому, заканчивается раньше, чем это характерно для ДП. В то же время ввиду особенностей методики пробоотбора, на снимках РЭМ наблюдаются лишь достаточно мелкие частицы порядка 1 мкм, хотя из снимков оптической микроскопии видно, что распределение частиц по размерам на самом деле шире и в образце присутствуют частицы вплоть до 9 мкм.

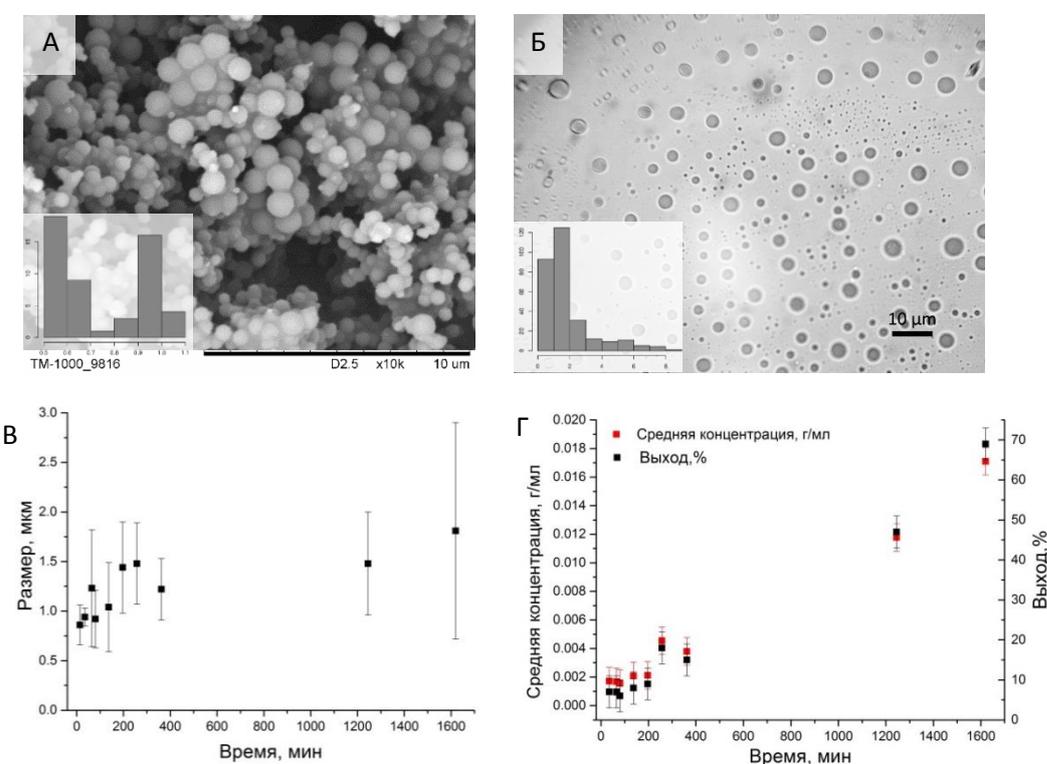


Рисунок 53 Снимки образца ПДВБ_2,77/2,44, полученного методом ОП: РЭМ (А); оптической микроскопии, 1000х (Б). Зависимость размера частиц от времени для образца ПДВБ_2,77/2,44 (В). Кинетическая кривая концентрации сухого вещества/выхода от времени для образца ПДВБ_2,77/2,44 (Г). Условия синтеза образца приведены в Приложении Д.

Механизм осадительной полимеризации относительно мало изучен, и основные современные представления о характере роста и стабилизации подобных частиц изложены в работе [213], где утверждается, что в случае такого типа полимеризации можно говорить о так называемом энтропийном механизме осаждения, при котором растворимые олигомерные молекулы захватываются из раствора реакционноспособными группами на

поверхности частиц. Этот механизм противопоставляется механизму энтальпийного осаждения, обычно приписываемому дисперсионной полимеризации, когда полимер, выше предела его растворимости, отделяется от раствора и осаждается на поверхности существующих частиц. Данное представление о механизме доказывали следующим образом: поверхность частиц переводили в нереакционноспособную форму и использовали такие частицы в виде ядер в ОП. Только немодифицированные ядра были способны к захвату олигомеров из раствора и росту без вторичной нуклеации. Непрерывный захват олигомерных частиц из раствора предполагает, что поверхность частицы набухла в растворителе. Этот переходный поверхностный слой геля стабилизирует частицы на стадии их роста с помощью процесса автостерической стабилизации. Таким образом, узкое распределение частиц по размерам, подобное полученному при ДП или ЭП, может быть также достигнуто методом ОП в отсутствие стерических стабилизаторов с использованием кросс-мономера в качестве основного реагента [213].

Такие взгляды на механизм ОП кросс-мономеров согласуются со следующим фактом: добавление стерического стабилизатора (ПВП-40) в ОП способствует значительной агрегации частиц (Рисунок 54). Стоит, однако, отметить, что энтропийный механизм осаждения полимера на поверхность растущей частицы, предложенный на основании вышеописанных опытов не объясняет все наблюдаемые в ОП явления. Поскольку массовая доля ПВП в обсуждаемых синтезах относительно высока (33,7 мас.%), такое количество может сильно влиять на растворяющую способность среды. Кроме того, кросс-мономер может служить соединяющим звеном между молекулами ПВП, в том числе адсорбированных на разных частицах, что также способствует агрегации [167].

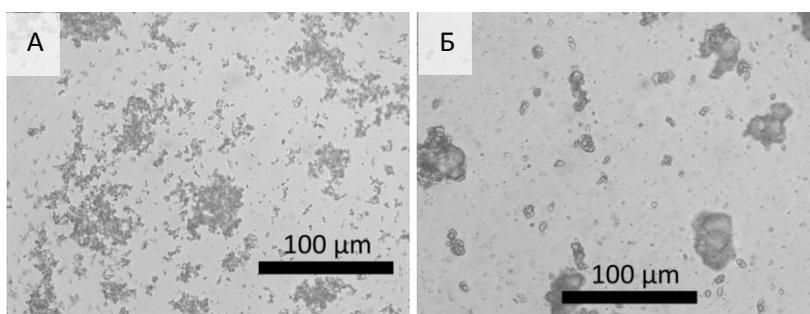


Рисунок 54 Снимки оптической микроскопии (400x) частиц ПДВБ, полученных методом ОП с добавлением стабилизатора ПВП-40: образец ПДВБ_2,44/2,25 (А); частицы ПДВБ-ПС в образце ПДВБ_3,26/1,50 (Б). Условия синтеза образца приведены в Приложении Д. Снимки показывают присутствие большого количества агрегатов в образцах, полученных при добавлении стабилизатора.

4.2 Получение полимерных частиц методом двухстадийного набухания

В Таблице 7 представлены характеристики ММР ПС частиц, использованных в качестве ядер для двухстадийного набухания (условия синтеза частиц-ядер приведены в Приложении Е), на Рисунке 55 показаны снимки РЭМ этих образцов, а в Приложении У снимки оптической микроскопии. Из этих данных можно видеть, что при уменьшении размера частиц средне-числовая молекулярная масса ПС увеличивается, что, в целом, характерно для частиц (ПВП-АИБН-стирол), полученных методом ДП [214]. В случае системы состава ГПЦ-БПО-стирол также наблюдали увеличение M_w от 15 000 до 73 000 г/моль при уменьшении частиц от десяти до трех микрон [60],[165]. В то же время А. Дж. Пэйн утверждает[63], что для систем состава ПВП-40-АИБН-стирол средне-массовая молекулярная масса существенно не изменяется и для всех частиц со средним размером более трех микрон составляет порядка 123 000 г/моль. Добавки стабилизаторов в виде бромидов четвертичных аммониевых солей существенно не повлияли на индекс полидисперсности и гораздо большее влияние на него оказало присутствие небольших количеств кросс-мономера.

Таблица 7 Характеристики ММР и размера (РЭМ) для образцов полистирольных частиц использованных в качестве исходных ядер

Образец /маркировка	Средний диаметр (РЭМ), мкм	Средний диаметр (оптическая микроскопия), мкм	M_n	M_w	M_w/M_n (индекс полидисперсности)
31б	2,13±0,08	2,41±0,09	26	170	6,5
31п	2,40±0,12	2,59±0,11	18	200	11,1
05	1,47±0,05	1,63±0,09	36	170	4,7
02	2,10±0,10	2,45±0,09	18	180	10,0
17	3,75±0,21	4,35±0,16	10	31	3,1
01	2,64±0,27	2,92±0,17	-	-	-
[63]	3 - 10	-		123	4

Ранее было показано, что для получения более однородных пористых частиц и увеличения скорости набухания частиц и, следовательно, увеличения размера конечных частиц предпочтительнее использовать ядра с относительно низкой молекулярной массой[215], или частицы содержащие значительное количество (~40 об%) фракции олигомеров[216]. Высказывалось также предположение, что фазовое разделение между формирующимся сшитым полимером (в том числе функциональным) и линейными полимерными цепями исходных частиц происходит раньше по времени, если молекулярная масса ПС частиц-ядер увеличивается[217].

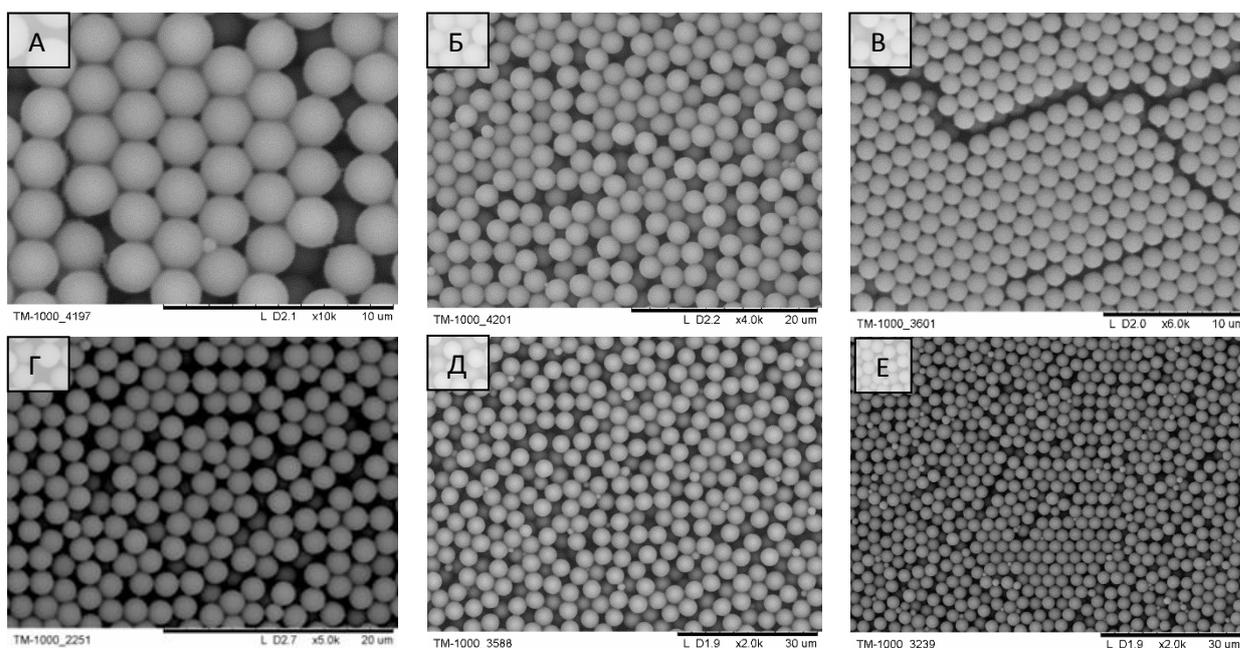


Рисунок 55 Образцы исходных частиц (ядер), использованных для двухстадийного набухания: 31б (А); 31п (Б); 05 (В); 02 (Г); 17 (Д); 01 (Е). Условия синтеза образцов приведены в Приложении Е.

С помощью оптической микроскопии было отмечено, что для реализации двухстадийного набухания целесообразно использовать частицы, промытые несколькими циклами центрифугирования от избытка стабилизатора и высушенные в вакууме, поскольку это не только способствует выделению средней фракции, и, следовательно, более однородному набуханию и узкому распределению частиц впоследствии, но и увеличению скорости процесса набухания. В самом деле, в работе были подтверждены положения о том, что методика подготовки частиц для набухания, т.е. состояние поверхности частиц значительно влияют на кинетику набухания ядер[218]. Так, например, в случае набухания частиц предварительно очищенных декантированием и центрифугированием, без стадии высушивания ядер, однородного набухания частиц методом оптической микроскопии не наблюдали. Наиболее отрицательные результаты в плане однородности набухания были получены в случае использования частиц-ядер с большим количеством остаточного/добавленного стерического стабилизатора.

На Рисунке 56 показана общая схема получения частиц методом двухстадийного набухания в водной среде. На первой стадии в суспензию исходных частиц вводят низкомолекулярное (в классическом варианте – нерастворимое в воде) соединение 1 – активатор набухания (в нашем случае ДБФ, ацетон или ТГФ), способствующее в последующем набуханию частиц малорастворимым в воде соединением – мономером/смесью мономеров (соединение 2).

При этом желательно обеспечивать следующее условие: соединение 1 полностью поглощается частицами до того, как какое-либо заметное количество соединения 2 будет выведено из частиц и смешано с неабсорбированным соединением 1 вне частиц. Поэтому соединение 2 предпочтительно должно быть гораздо более нерастворимым в воде, чем соединение 1 [68]. Поскольку лаурилхлорид удовлетворяет этим требованиям, то его нередко выбирают в качестве набухающего агента [219].

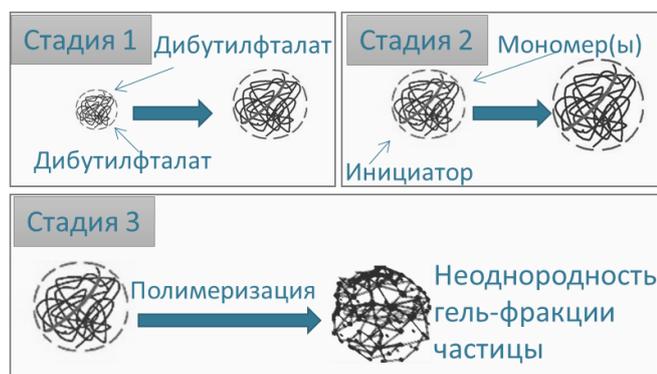


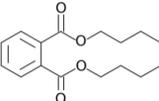
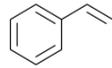
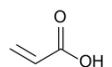
Рисунок 56 Схема получения полимерных частиц методом двухстадийного набухания. На первой стадии частицы набухают активатором набухания, на второй стадии – смесью мономеров. Следующий этап – полимеризация. В результате фазового разделения, набухания и полимеризации частицы часто имеют строение типа «ядро-оболочка», а гелевая фракция в конечных частицах может быть распределена неоднородно.

В то же время, например, ДБФ – это также один из наиболее часто используемых активаторов набухания [220], [70], однако его растворимость на порядок ниже растворимости стирола, что исключает выполнение этого условия (Таблица 8). Поэтому количество ДБФ должно быть строго ограничено, ввиду того что он выступает не только в качестве активатора набухания, но и остается в частицах в качестве порообразующего темплата. При большом избытке ДБФ стоит ожидать образования полых частиц, особенно в присутствии достаточно относительно хорошо растворимого в воде сомономера.

Другие активаторы набухания, например ацетон, также довольно часто используются в методе двухстадийного набухания, но выполняют иную роль, чем ДБФ [221], [219]. Например, поскольку ацетон смешивается с водой, он ограничивает поглощение мономера и этот процесс может приводить к полидисперсности продукта, поэтому ацетон должен быть испарен после первой стадии набухания из дисперсионной среды полностью или частично [219]. Тем не менее, в данной работе, используя три различных активатора для первой стадии набухания (ДБФ, ацетон или ТГФ) с разной растворимостью в воде, существенных различий в КВ полученных частиц отмечено не было.

Если двухстадийное набухание проведено успешно, то полимеризация системы приводит к получению частиц большего размера, чем исходные частицы и поэтому, в данной работе, для получения относительно крупных (> 2 мкм) пористых частиц, применимых для дальнейшей модификации магнитными наночастицами и спектрального кодирования флуоресцентными красителями был использован метод двухстадийного набухания[222]. Кроме того, с целью получения пористых функциональных частиц на второй стадии набухания добавляли смесь мономеров, включающую в себя кросс-мономер (ДВБ), а также, для нескольких серий – мономера, содержащего карбоксильную группу.

Таблица 8 Растворимость в воде и параметры Хансена набухающих агентов, мономеров и полимеров

Соединение	Структурная формула	Параметры Хансена, $\delta_d; \delta_p; \delta_h$, МПа ^{1/2}	Растворимость в воде [223] при 20°C
Ацетон		15,5;10,4;7,0	Во всех соотношениях смешивается с водой
ДВБ		17,8; 8,6; 4,1	0,00112 мас.%
ТГФ		16,8; 5,7; 8,0	Хорошо растворим в воде, 500 г/л[224]
Вода	H ₂ O	15,5; 16,0; 42,3	-
Стирол		18,6; 1,0; 4,1	0,034 мас.% [225]
Метилметакрилат		15,8; 6,5; 5,4	1,52 мас.%[225]
Метакриловая кислота		15,8 2,8 10,2	8,9 мас.%
Акриловая кислота		17,7; 6,4; 14,9	Во всех соотношениях смешивается с водой
Полистирол	-	21,3; 5,8; 4,3	-
Полиметилметакрилат	-	18,10; 10,50; 5,10	-

Известно, однако, что в таком случае неоднородное распределение гель-фракции достаточно вероятно, поскольку кросс-мономер может неоднородно распределяться в самих частицах из-за своей относительно высокой реакционной способности[217]. Добавление кросс-мономера может стать серьезной проблемой при создании структурно-однородных сферических частиц из-за процесса фазового разделения, поэтому для подобных систем часто можно наблюдать образование полых частиц и частиц морфологии «снеговик»[226–228]. Ранее методами ионного травления и РЭМ было показано, что хлорметилированные ПС-ДВБ частицы полученные методом набухания

имеют неоднородную в радиальном направлении структуру[229]. Кроме кросс-мономера источником микрогетерогенности полимерных структур выступает сама ПС-ПММА система, в которой также вероятно фазовое разделение[230],[231]. Известно также, что независимо от способа проведения процесса и количества метилметакрилата, в отсутствие ПАВ, образуются частицы со структурой «ядро–оболочка»[127]. На Рисунке 57 показаны снимки РЭМ частиц из некоторых серий на основе ПС-ПММА-ПДВБ после двухстадийного набухания и полимеризации, полученные при разной температуре набухания с небольшими вариациями состава ММА/стирол/ДВБ.

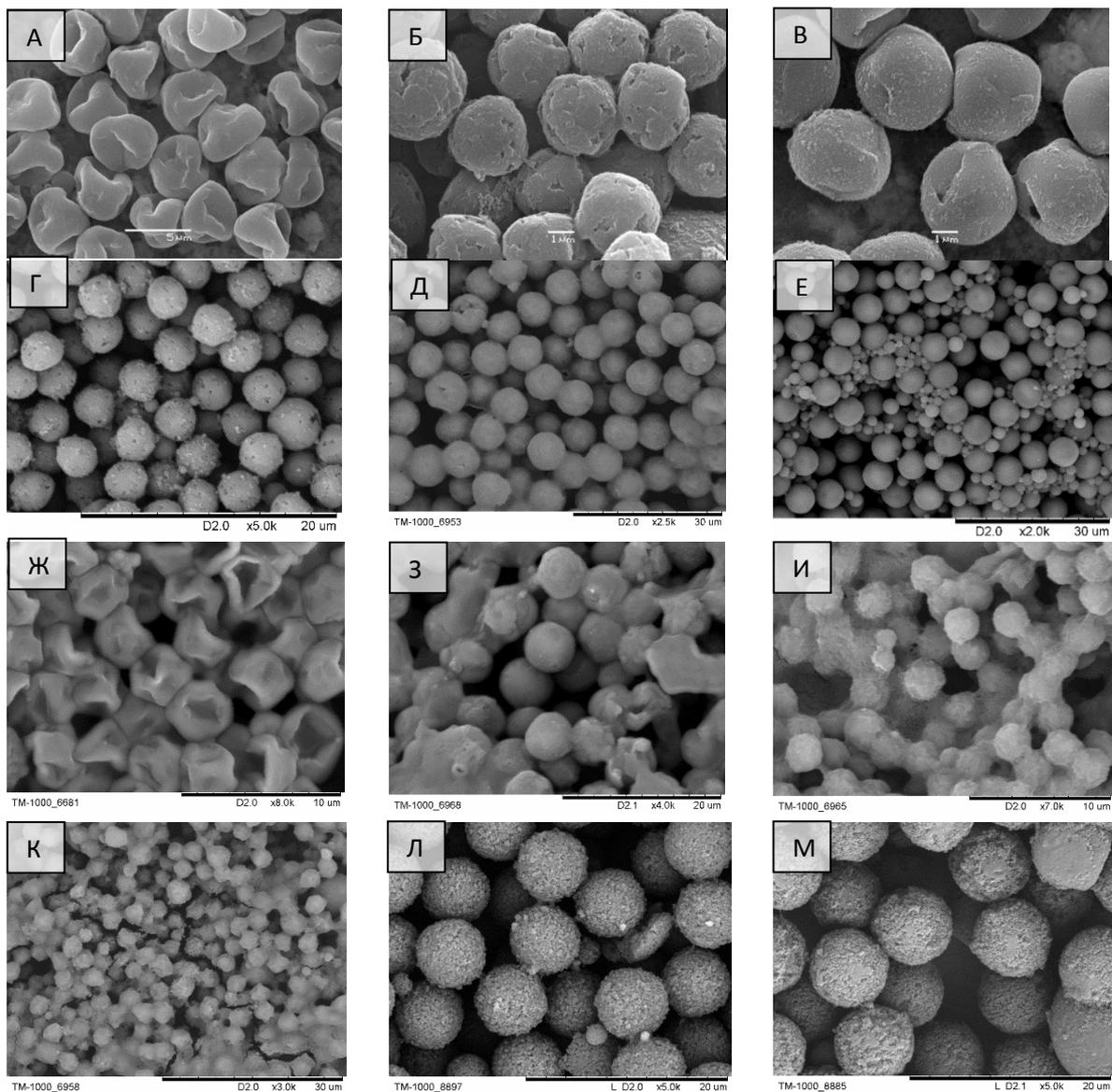


Рисунок 57 Снимки РЭМ частиц на основе ПС-ПММА-ПДВБ после двухстадийного набухания с последующей полимеризацией: №1-17-А-30 (А); №2-31б-А-35 (Б); №2-01-А-35 (В); №3-31б-А-40 (Г); №3-17-Д-40 (Д); №4-17-Д-50 (Е); №4-02-Д-50 (Ж); №5-17-Д-40 (З); №5-02-Т-40 (И); №5-31б-А-40 (К); SW8 (Л); SW9 (М). Условия синтеза образцов методом двухстадийного набухания приведены в Приложении Ж.

В Приложении Ф представлены снимки оптической микроскопии всех остальных образцов из серий. Можно заметить, что значительная часть частиц имеет полости внутри и/или дырки на поверхности, и в некоторых случаях частицы можно классифицировать как полые с относительно тонкой внешней стенкой[232], что хорошо видно на снимках оптической микроскопии и РЭМ. Было отмечено, что образование больших полостей, как правило, характерно для суспензий частиц при увеличении доли относительно растворимого в воде мономера, т.е. ММА, МАК или АК, а также при использовании водорастворимого инициатора (Приложение Ф). Два последних пункта уже были отмечены в работе [232], и, кроме того, был предложен механизм согласно которому, образование полостей различного размера, в общем случае – это характерная и неизбежная черта данного метода. И хотя такой вывод был сделан для одностадийного набухания, значительное количество экспериментальных данных, как литературных, так и описанных в данной работе позволяют предполагать, что образование полости действительно присуще данному методу из-за особенностей механизма получения таких частиц.

Более того, при увеличении соотношения ММА/ДВБ эффективность разделения фаз между пустотой и оболочкой возрастает. Существуют также экспериментальные данные в пользу того, что образование крупных полостей происходит непосредственно на стадии полимеризации частиц (между 15 и 60 мин после начала инициирования) и зависит от молекулярной массы частиц-ядер: чем ниже молекулярная масса частицы-ядра, тем позже происходит фазовое разделение (образование полостей) в частицах[217],[233].

Помимо отмеченных здесь параметров, которые значительно влияют на размеры полостей внутри частиц, стоит также упомянуть о влиянии концентрации ПАВ (в нашем случае ДСН): увеличение концентрации ПАВ способствует образованию неполых частиц ввиду уменьшения размера капель эмульсии мономера и как следствие, их лучшей проникающей способности внутрь частиц [234]. Поэтому в образцах SW8, SW9 количество ДСН было увеличено в два раза. Изменение поверхностного натяжения на границе фаз полимер – дисперсионная среда также может влиять на динамику образования полостей. При уменьшении дзета-потенциала частиц размеры полости должны уменьшаться[234], и в этой связи очевидно, что добавление карбоксилированных мономеров и изменение количества ДСН будут влиять на дзета-потенциал частиц и капель эмульсии. Помимо часто встречающихся полостей в частицах, в одном из образцов были замечены образования анизотропной морфологии. На Рисунке 58 показан снимок оптической микроскопии образца №6-02-Д-40 и отчетливо видно, что частицы имеют анизотропную морфологию типа «снеговик». Этот снимок был сделан в исходном

растворе, в котором проводили полимеризацию, однако, после центрифугирования и перевода частиц в воду, выпуклая часть частицы втягивается внутрь, в результате чего частицы начинают выглядеть как полые. Таким образом, такой метод имеет перспективы для получения монодисперсных частиц анизотропной морфологии. Поскольку частицы морфологии «снеговик» были получены в образце, состоящем из акриловой кислоты, стирола, ММА, ДВБ и исходного слабосшитого ПС, есть основания полагать, что подобная анизотропия возникает из-за фазового разделения в частицах.

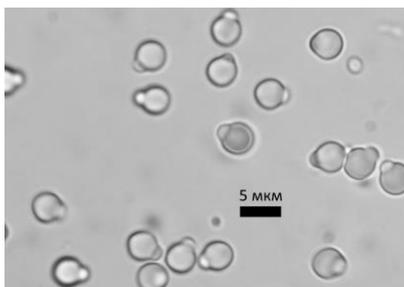


Рисунок 58 Снимок оптической микроскопии образца №6-02-Д-40 после двухстадийного набухания и полимеризации. Условия получения образца приведены в Приложении Ж.

На Рисунке 59 представлены диаграммы, показывающие степень набухания частиц после двухстадийного набухания и полимеризации. Для всех серий агрегация (образование побочного продукта, которое не учитывается на диаграммах) существенно возрастает при увеличении температуры набухания и/или выборе ДБФ вместо ацетона/ТГФ в качестве набухающего агента стадии один. Примечательно, что, несмотря на отсутствие стерического стабилизатора, при использовании в качестве набухающего агента ацетона почти не наблюдается агрегации частиц, в отличие от синтезов с ДБФ или ТГФ. Как правило, в тех случаях, когда значительной агрегации не происходило, степень набухания частиц с ДБФ была выше, чем с ацетоном или ТГФ. На примере образцов серии №8 также отмечено, что при увеличении набухающего агента наблюдается увеличение размера полости внутри частиц, и степень набухания частиц увеличивается.

Что касается упоминаемого выше влияния молекулярной массы ядер на размер и морфологию получаемых частиц, то заметного эффекта обнаружено не было ни в одной из серий. Степень набухания почти во всех образцах лежит в диапазоне 1,2-1,8. Для одного и того же набухающего агента в пределах одной серии степени набухания довольно близки. Те различия, которые мы наблюдаем, например, в серии №1, связаны с тем, что в случае образца №1-17-А-30 получены полые образцы с тонкой стенкой и надежно измерить и тем более сравнивать их размеры с неплыми частицами не представляется возможным.

Степень набухания также возрастает при увеличении доли мономеров по отношению к массе частиц-ядер. При этом увеличение соотношения ДВБ/стирол приводит к увеличению степени набухания частиц-ядер.

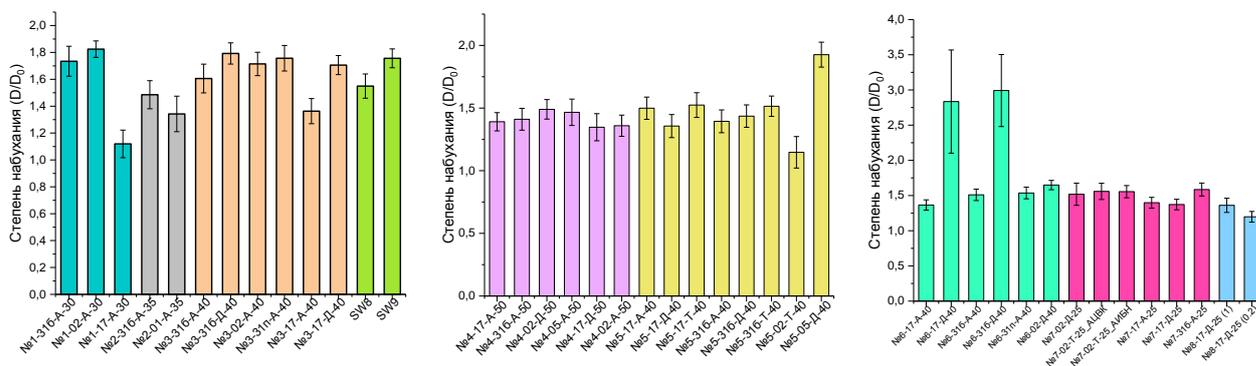


Рисунок 59 Диаграммы, показывающие степень набухания частиц в различных сериях

В части опубликованных работ [220],[70],[227] отношение соединения 1 (на примере ДБФ) на первой стадии составляло порядка 1 мл на грамм сухих исходных ядер-частиц, однако в других работах [235],[195],[236],[237] берут избыток набухающего агента по отношению к массе ПС частиц (2-10 мл/г). В настоящей работе для того чтобы увеличить степень набухания во всех сериях использован избыток соединения 1. Однако методом оптической микроскопии было замечено, что эмульсия ДБФ после первой стадии поглощается полимерными частицами не полностью (Приложение X), что способствует возникновению побочного продукта и агрегации частиц. Оценка объема соединения 1, приходящегося на одну частицу дает величину порядка $5,8 \times 10^{-12}$ см³ на частицу диаметром 1 мкм, при этом объем частицы диаметром 1 мкм составляет около $5,5 \times 10^{-13}$ см³. По-видимому размер пор частиц уменьшается с увеличением соотношения ДБФ/ядра за счет уменьшения вязкости в частицах и лучшей гомогенизации[139], и поэтому, в случаях когда необходима развитая поверхность целесообразно уменьшать это соотношение.

Характерные наиболее часто используемые значения массы мономеров по отношению к массе частиц-ядер составляют порядка 5-10 грамм на 1 грамм частиц-ядер[195],[70],[139]. В настоящей работе придерживались данного диапазона. В общем случае, чтобы избежать возникновения микрогетерогенностей в структуре частиц, в качестве мономеров для набухания необходимо выбирать либо один мономер, либо мономеры с близкими константами сополимеризации. Так, для пары стирол/мета-ДВБ два мономера, по существу, эквивалентны по реакционной способности по отношению к другому радикалу, но для пара-ДВБ экспериментальные данные указывают на заметное предпочтение пара-дивинилбензола другим радикалам. Поэтому пара-ДВБ расходуется

быстрее других компонентов в смеси стирол/м-ДВБ/п-ДВБ. В этой связи предполагается, что пара-ДВБ – источник микрогетерогенности в структуре, в то время как мета-ДВБ распределен в полимерных структурах более равномерно [238]. Кроме того, методом ядерного магнитного резонанса было показано, что значительная часть (порядка 56%) первоначальных двойных связей от дивинилбензола остается непрореагировавшими в частицах[195].

Таким, образом, для получения неполых полимерных частиц сферической морфологии были сформулированы следующие выводы и рекомендации:

1. Хотя, для набухания предпочтительно использовать один мономер и частицы-ядра на основе одного полимера, поскольку только в таком случае возможно избежать фазового разделения, неравномерного набухания и, как следствие, изменения морфологии частиц, тем не менее было показано, что при набухании многокомпонентной смесью, например, стирол/ММА/ДВБ возможно получить пористые стабильные частицы, например, если увеличивать соотношение ПАВ/мономер;
2. Средняя молекулярная масса ПС ядер в исследованном диапазоне слабо влияет на степень набухания частиц;
3. Соотношение набухающий агент (соединение 1)/полимерные частицы-ядра должно не превышать 10 мл/г и более предпочтительно использовать меньшие значения (1-5 мл/г), особенно, в случаях, когда необходимо получить пористые частицы;
4. Ввиду типично низкой конверсии мономеров предпочтительно использовать не менее 5 мас.% инициатора (АИБН) и продувать смесь инертным газом перед стадией полимеризации;
5. Во избежание фазового разделения и выхода мономеров из частиц не рекомендуется использовать более 10-20 мас.% ММА (от суммы всех мономеров) или мономера с лучшей или близкой растворимостью в воде. В то же время мономер с относительно высокой растворимостью в воде (например, ММА) ускоряет набухание частиц смесью мономеров. Было высказано предположение, что мономер с относительно хорошей растворимостью в воде оказывает действие схожее с соединением 1, т.е. уменьшает поверхностное натяжение между частицей и средой.
6. Необходимо использовать инициатор с низкой растворимостью в воде и в этой связи, например, БПО может быть предпочтительнее АИБН.

4.3 Заключение к главе 4

Методом осадительной полимеризации были получены полимерные частицы на основе полидивинилбензола. В качестве возможной дисперсионной среды предложен ацетон, в котором были получены частицы ПДВБ с бидисперсным распределением по размерам. Показано, что использование 33,7 мас.% ПВП-40 в осадительной полимеризации в качестве стабилизатора приводит к агрегации растущих полимерных частиц.

Методом двухстадийного набухания с использованием частиц-ядер, полученных методом дисперсионной полимеризации, синтезированы образцы частиц на основе ПС-ПДВБ-ПММА. Показано, что, несмотря на фазовое разделение в такой системе и, как следствие, образование полых частиц и/или частиц несферической морфологии, получить пористые стабильные частицы возможно при условиях содержания ММА в смеси мономеров ≤ 30 мас. % и увеличении концентрации ДСН до 0,5 мас.%, с образованием эмульсии мономеров на второй стадии набухания. В случаях, когда необходимо получить пористые частицы, соотношение активатор набухания/полимерные частицы-ядра должно не превышать 10 мл/г.

Таким образом, в данной главе описано получение сверхшитых частиц двумя различными методами. Такие частицы в дальнейшем могут быть использованы в качестве носителей для магнитных наночастиц и красителей, и представляют собой альтернативу частицам-микрогелям, получаемых методом ДП.

Глава 5. Создание композитных систем: полимерно-магнитных частиц и флуоресцентных полимерно-магнитных частиц

5.1 Получение композитных частиц методом набухания в растворе олеата железа (III)

В данной работе в качестве одного из методов получения полимерно-магнитных частиц была использована методика набухания ПС частиц предшественником магнитной фазы – олеатом железа (III). На Рисунке 60 А, Б показаны частицы ПС до пропитки предшественником – олеатом железа (III) и после пропитки олеатом железа. До набухания средний диаметр микросфер составлял около $2,10 \pm 0,15$ мкм, а после пропитки средний диаметр увеличился до $2,73 \pm 0,33$ мкм. Таким образом, увеличение диаметра после набухания ПС частиц олеатом железа (III) составило около 0,5 мкм. На снимках можно увидеть, что набухание микросфер неоднородное, о чем свидетельствует увеличение распределения частиц по размерам после набухания.

Известно, что в результате термической обработки подобных композитных частиц в инертной атмосфере (310°C) возможно получить полимерно-магнитные частицы [24]. Однако, поскольку в данной работе для этих экспериментов были использованы несшитые частицы, то такого результата при термической обработке достичь не удалось, поскольку частицы излишне набухали и необратимо агрегировали. В то же время, те образцы, которые были устойчивы к агрегации не обнаруживали заметной магнитной восприимчивости к полю постоянного магнита и поэтому были непригодны для дальнейшего использования (Рисунок 60 В).

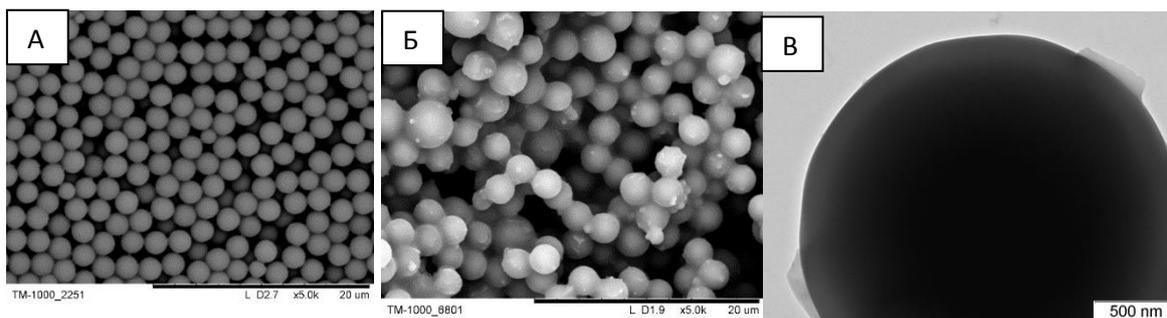


Рисунок 60 Снимки РЭМ частиц на основе ПС до набухания (А) и после набухания олеатом железа (III) (Б); снимок ПЭМ ПС частиц набухших олеатом железа (III) и подвергнутых термической обработке при 200°C в токе аргона в течении 30 минут (В). Условия набухания образца приведены в разделе 2.6 Экспериментальной части.

Таким образом, хотя метод набухания полимерных частиц олеатом железа (III) может быть использован для создания полимерно-магнитных частиц при проведении термической обработки композитных частиц в бескислородной атмосфере, для реализации такой методики, полимерные частицы должны либо набухать обратимо, либо иметь достаточно развитую поверхность и стойкость к органическим растворителям.

В работе[239] было показано, что одним из способов уменьшения размера кристаллов цеолита может выступать их синтез в присутствии полимерных частиц. В данной работе этот метод был применен к наночастицам гематита (Таблица 9). В данной работе сравнили фазовый состав и морфологию частиц оксидов железа в образце: 1 – полученном прокаливанием продукта осаждения/пептизации (Приложение Ц) по классической методике [240]; 2 – полученном прокаливании полистирольных частиц, набухших олеатом Fe (III).

Таблица 9 Условия получения образцов оксидов железа

Образец	Условия получения, предшественник	Температура прокаливания, °С
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ p	Осаждение и пептизация по классической методике из гексагидрата хлорида железа (III)	500
Fe_xO_y 300, 400, 500	Прокаливание олеата железа (III) при разной температуре	300, 400, 500
Fe_xO_y m	Прокаливание смеси из олеата железа (III) и полимерных частиц	500
Fe_xO_y m-sw	Прокаливание полимерных частиц набухших олеатом железа (III)	500

На рентгенограммах (Рисунок 61 А,Б) видно, что все исследованные образцы представляют собой преимущественно фазу гематита, за исключением образца Fe_xO_y 300, рефлексы которого были отнесены к магнетиту. Продукт прокаливания частиц ПС, набухших олеатом железа (III) – образец Fe_xO_y m-sw, содержит около 18 мас.% магнитной фазы (Рисунок 61 Б, Таблица 10). Относительно большие межплоскостные расстояния в этом образце указывают на то, что магнитная фаза, по крайней мере частично, может состоять из фазы маггемита, хотя рентгенограмма полученная в данной работе не позволяет различить магнетит и маггемит (Рисунок 61 В) [241].

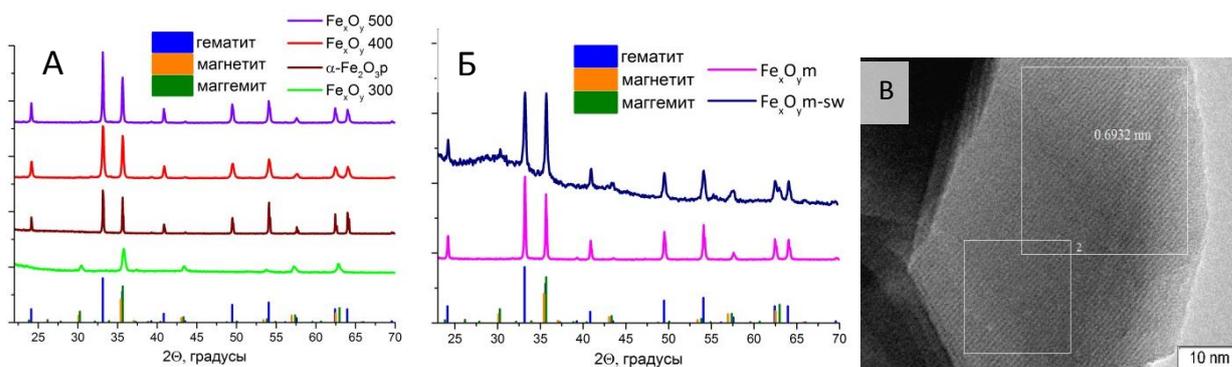


Рисунок 61 Диффрактограммы образцов после прокаливания: олеата железа (Ш), прокаленного при разной температуре, и образца сравнения (α - Fe_2O_3 р), полученного по классической методике (А); олеата железа (Ш) с полимерными частицами (Б); Снимок ПЭМ образца Fe_xO_y m-sw иллюстрирующий наличие межпланарных расстояний характерных для маггемита (В). Условия получения образцов приведены в разделе 2.6 Экспериментальной части.

Размеры областей когерентного рассеяния увеличиваются с увеличением температуры прокаливания в серии образцов Fe_xO_y 300/400/500 (Таблица 10). Образец Fe_xO_y m-sw имеет в своем составе магнитную фазу и в этом образце размер области когерентного рассеяния меньше чем у Fe_xO_y m.

Таблица 10 Фазовый состав образцов оксидов железа

Образец	Гематит(Н)		Магнетит(М)		Гематит:Магнетит, мас. %
	a, Å; c, Å	<D>, нм	a, Å	<D>, нм	
α - Fe_2O_3 р	5.035(4) 13.748(1)	81	-	-	100:0
Fe_xO_y 300	-	-	8.396(1)	20	0:100
Fe_xO_y 400	5.035(3) 13.753(1)	60	-	-	100:0
Fe_xO_y 500	5.034(2) 13.748(1)	70	-	-	100:0
Fe_xO_y m	5.033(5) 13.748(1)	70	-	-	100:0
Fe_xO_y m-sw	5.036(6) 13.768(4)	40	8.354(3)	20	82:18

Следует отметить, что все материалы, полученные из олеата железа (III), сохраняют магнитную восприимчивость даже после прокаливания на воздухе при 500°C (Рисунок 62). Это свидетельствует о том, что во всех образцах, приготовленных из олеата железа (III), остается некоторое количество магнитной фазы (маггемита или магнетита), но по-видимому ниже предела обнаружения фазы методом РФА. Образец, полученный прокаливанием продукта осаждения/пептизации – $\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$, напротив, показал едва заметную восприимчивость к полю постоянного магнита (Рисунок 62).

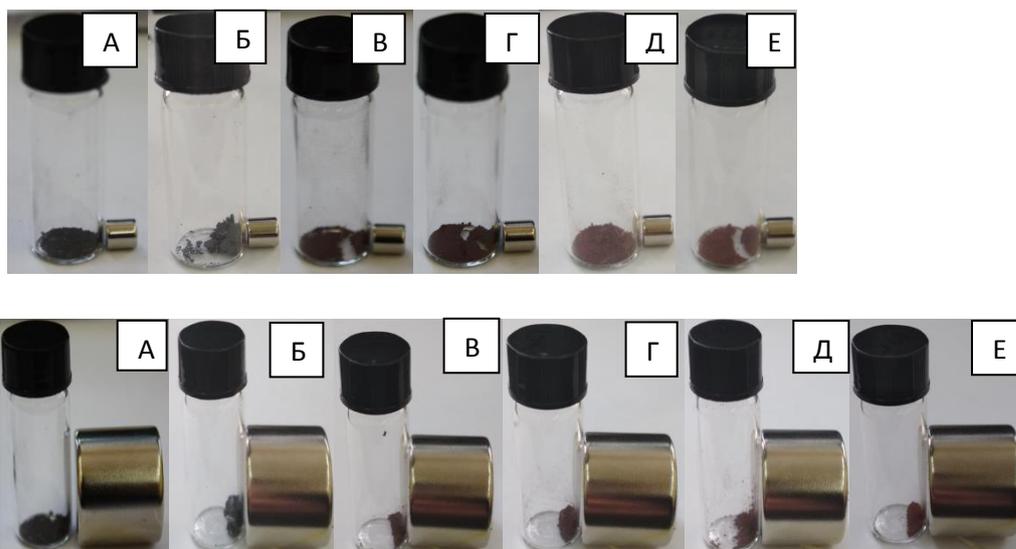


Рисунок 62 Фотографии иллюстрирующие восприимчивость образцов к постоянному магниту: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ p (А), Fe_xO_y 300 (Б), Fe_xO_y 400 (В), Fe_xO_y 500 (Г), Fe_xO_y m (Д), Fe_xO_y m-sw (Е); верхний ряд – слабый магнит (1,12 кг); нижний ряд – более сильный магнит (20,65 кг)

В отличие от всех других образцов, Fe_xO_y 300 имел черный металлический цвет и легче всего притягивался к постоянному магниту, в то время как все остальные образцы были разных оттенков темно-красного.

В то же время, в работе был обнаружен интересный эффект – введение олеата железа (III) в полимерную частицу с последующей термической обработкой при 500°C приводит к образованию наночастиц гематита и имеет тенденцию к сохранению характерной для магнетита октаэдрической морфологии. Морфология частиц гематита, полученных классическим методом пептизации и прокаленных при 500°C, представляет собой усеченные ромбоэдры и кубы, в то время как продукт прокаливании олеата железа (III) в тех же условиях представляет собой – октаэдры (Рисунок 63). На снимках РЭМ можно заметить множество мелких частиц, прикрепленных к октаэдрам несовершенной формы [242]. Треугольная морфология ранее уже была описана и для маггемита[243] и для наночастиц магнетита[244]:[245], и в то же время природный и синтетический

магнетит чаще всего встречается в виде октаэдрических кристаллов[246][247]. В случае термической обработки олеата железа (III), мы видим, что гематит сохраняет морфологию, присущую магнетиту (Рисунок 63). Это указывает, что в случае термической обработки предшественника олеата железа (III) происходит частичное восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} и первоначально образовавшейся фазой является магнетит, который впоследствии подвергается псевдоморфному замещению на гематит. Напротив, в случае прокаливания образца сравнения – продукта осаждения $Fe^{3+}(OH)^xCl^y$ октаэдрических кристаллов не наблюдалось.

При прокаливании олеата железа (III) с полимерными частицами (Fe_xO_y m и Fe_xO_y m-sw) также наблюдается рост кристаллов октаэдрической формы, и таким образом псевдоморфное замещение также имеет место. Существенное отличие при прокаливании образца Fe_xO_y m-sw, однако, состоит в том, что кристаллы имеют значительно меньший размер, чем остальные образцы, прокаленные в тех же условиях (Рисунок 63).

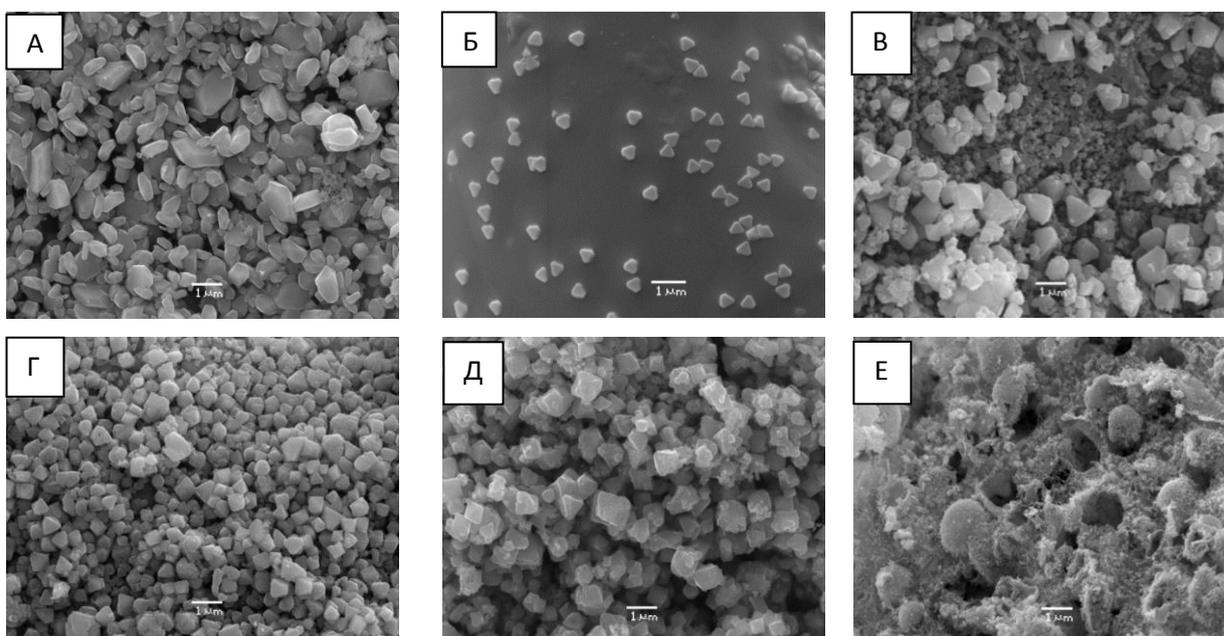


Рисунок 63 Снимки РЭМ частиц оксидов железа прокаленные на воздухе: $\alpha-Fe_2O_3$ р - частицы гематита полученные по традиционной методике и прокаленные при 500°C (А); Fe_xO_y 300 (Б); Fe_xO_y 400 (В); Fe_xO_y 500 (Г) – образцы, полученные прокаливанием олеата железа (III) при разных температурах; образец Fe_xO_y m, полученный смешением олеата железа(III) с полимерными частицами без стадии набухания (Д); образец Fe_xO_y m-sw – продукт прокаливания (500°C) ПС частиц, предварительно набухших олеатом железа(III) (Е)

Образец Fe_xO_y m состоит по большей части из полидисперсных октаэдров с размерами в диапазоне 0,2-1 мкм, тогда как результат набухания полимерных частиц –

Fe_xO_y m-sw имеет в составе два типа кристаллов: частицы со средним размером порядка 20 нм и октаэдры с размерами 100-500 нм (Рисунок 64 А).

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа (Рисунок 64 Б) позволяют предположить, что меньший размер частиц оксида железа, полученных прокаливанием в полимерной матрице, может быть связан, во-первых, с относительно большой стабильностью продуктов разложения полимера, что не позволяет частицам оксида железа образовывать более крупные кристаллы, и, во-вторых, со снижением общего тепловыделения во время прокаливания из-за перехода полимера из стеклообразного состояния в вязкотекучее.

По-видимому, такая разница в размерах кристаллов обусловлена различными условиями их образования и роста: часть кристаллов ограничена внутри полимерной сетки, в то время как другая часть кристаллов может формироваться на границах полимер – атмосфера и между полимерными частицами и, следовательно, иметь больше свободного объема и доступного кислорода (Рисунок 64 В).

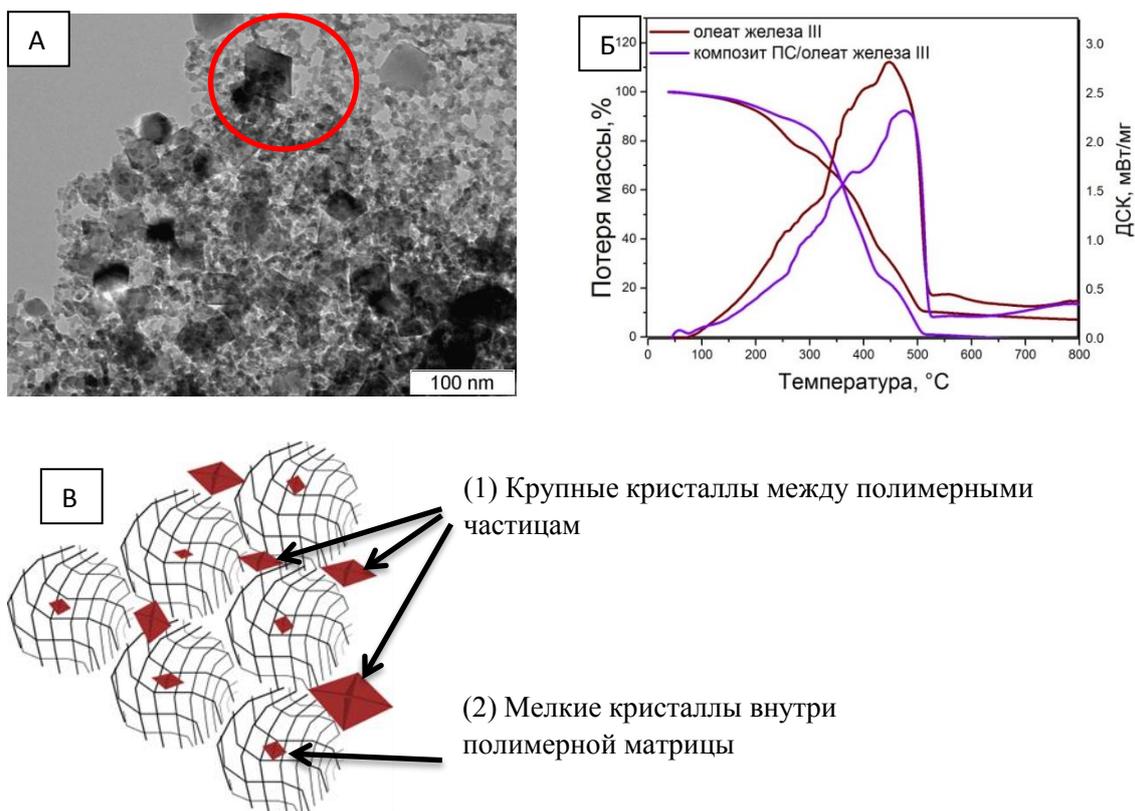


Рисунок 64 Снимок ПЭМ образца Fe_xO_y m-sw (А). Красной окружностью показан кристалл октаэдрической морфологии; результаты термогравиметрии олеата железа (III) и образца, полученного смешением олеата железа(III) с полимерными частицами без стадии набухания (Б); схема образования и роста кристаллов оксидов железа в полимерных частицах (2) и на границах между полимерными частицами (1) (В)

При термической обработке олеата железа (III) при 300°C на воздухе треугольные кристаллы оксида железа расположены внутри матрицы, состоящей из продуктов разложения олеата железа (III). Согласно предыдущим исследованиям, этими продуктами разложения являются углеводороды, углекислый газ, низшие кислоты[248]. Потеря веса в этот момент составила около 23% (Рисунок 64). Нанокристаллы с дальнейшим повышением температуры образуют октаэдры, при этом при 400°C потеря веса составляет около 45%, а при 500°C она достигает 89%.

Было показано, что введение олеата железа (III) в полимерную частицу с последующей термической обработкой при 500°C приводит к образованию наночастиц гематита и имеет тенденцию к сохранению характерной для магнетита октаэдрической морфологии. Кристаллы гематита из предшественника олеата железа (III) имеют на два порядка меньшие размеры, если их прокалывать в полимерных частицах, и в образце содержится примесь магнитной фазы. Таким образом, полимерная матрица оказывает стабилизирующее влияние на размер и фазовый состав Fe_xO_y при прокаливании композита, состоящего из полимера, набухшего олеатом железа (III)[249].

После термической обработки олеата железа (III) при 500°C частицы сохраняют восприимчивость к магнитному полю, что указывает на наличие магнитной фазы, но соответствующие рефлексy в рентгенограмме не проявляются. Напротив, частицы гематита, полученные из предшественника $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ классическим методом осаждения/пептизации, практически не обладают восприимчивостью к полю постоянного магнита.

5.2 Синтез и исследование флуоресцентных полимерно-магнитных частиц

Поскольку эксперименты по набуханию несшитых и слабо-сшитых полимерных частиц олеатом железа (III) не привели к получению стабильных ПМЧ с необходимыми магнитными свойствами, был предложен альтернативный подход, который состоит в модификации предварительно полученных полимерных микросфер магнитными наночастицами. Предварительно полученные монодисперсные частицы, пропитывали флуоресцентным красителем и/или раствором, содержащим магнитные наночастицы. Полимерные частицы набухают в «хорошем» растворителе, в результате чего размер пор в набухом состоянии оказывается достаточным для проникновения красителей и/или магнитных наночастиц. После набухания, в «плохом» растворителе, полимерные частицы сжимаются, а магнитная фаза оказывается заключенной в структуру полимерной частицы. Однако было показано, что типичные частицы, получаемые методом ДП, в отсутствие

сшивки или с небольшим количеством сшивки (0,5 мас.% ДВБ/стирол) оказываются непригодны для реализации вышеописанного подхода.

В данной работе несшитые частицы окрашивали флуоресцентным красителем (Су 5 или Су 5.5) по диффузионной методике[140]. На Рисунке 65 А показан снимок конфокальной микроскопии образца ПС-ПВП-40b_2,2/11,0/17/0 (Приложение Б, Таблица Б.2), окрашенного красителем Су 5 (средний размер по РЭМ – $4,73 \pm 0,50$ мкм), и полученного в отсутствии кросс-мономера. Согласно конфокальной микроскопии, такие частицы окрашены неравномерно и внутри частицы присутствуют как области скопления красителя, так и области, в которых краситель практически отсутствует. В приповерхностном слое наблюдается повышенная концентрация красителя. На Рисунке 65 Б, В показаны снимки флуоресцентной оптической микроскопии образца 17 (Приложение Е), также полученного в отсутствии кросс-мономера. Средний размер микросфер по РЭМ – $3,75 \pm 0,21$ мкм, по оптической микроскопии – $4,35 \pm 0,16$. Площадь поверхности частиц согласно методу БЭТ не превышает $2 \text{ м}^2/\text{г}$.

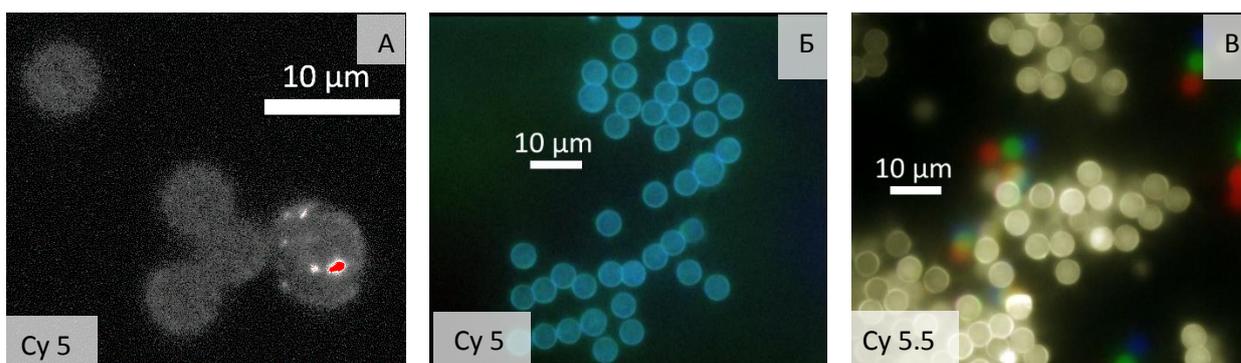


Рисунок 65 Снимок конфокальной флуоресцентной микроскопии образца ПС-ПВП-40b_2,2/11,0/17/0 (Приложение Б, Таблица Б.2), окрашенного красителем Су 5 (А). Снимки флуоресцентной микроскопии образца ПС 17 (Приложение Е), окрашенного: Су 5 (Б); Су 5.5 (В).

Для обоих образцов, измеренный коэффициент вариации интенсивности флуоресценции $\leq 10\%$, однако, максимальная интенсивность флуоресценции составила несколько сотен усл. ед., чего недостаточно для реализации идеи мультиплексного кодирования.

Кроме того, поскольку разработанная методика предполагает использование хороших растворителей, а несшитые частицы способны неограниченно в них набухать и затем растворяться, реализовать модификацию ПС микросфер наночастицами магнетита не удалось без изменения морфологии частиц. На Рисунке 66 показаны несшитые частицы после воздействия хорошего растворителя (толуол, бутанол). Даже в тех случаях, когда удавалось сохранить морфологию частиц после нанесения наночастиц магнетита,

последующие стадии окрашивания органическими красителями полностью или частично нарушали сферическую морфологию – появлялись неровности и дырки на поверхности частиц, полости внутри частиц. Поэтому более целесообразно использовать частицы с развитой поверхностью, на которые можно адсорбировать большее количество красителя.

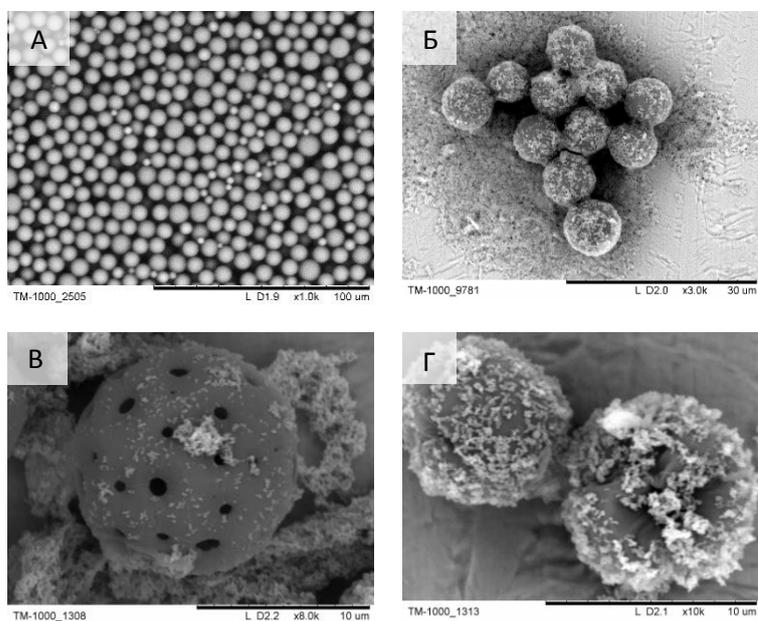


Рисунок 66 Исходный образец ПС микросфер ПС-ПВП-40b $_{2,2/15,1/16,9/0,32}$ (Приложение Б, Таблица Б.2), полученный методом ДП с 0,32 мас.% ДВБ (А); микросферы после введения магнитных частиц (Б, В); ПС микросферы после введения магнитных частиц и окрашивания красителями (Г).

Пористые полимерные частицы можно получать различными методами[65], однако в данной работе было исследовано два типа пористых частиц-носителей: микрогели и частицы, получаемые методом двухстадийного набухания.

Микрогели обладают способностью набухать в ответ на изменение растворимости среды и температуры и это свойство можно использовать для введения магнитных частиц или флуорофоров внутрь сетки микрогеля[79]. Частицы, полученные двухстадийным набуханием, как правило, имеют развитую поверхность, на которую можно адсорбировать краситель[235]. На Рисунке 67 изображена схема, по которой осуществляли введение магнитных наночастиц в полимерные микросферы.

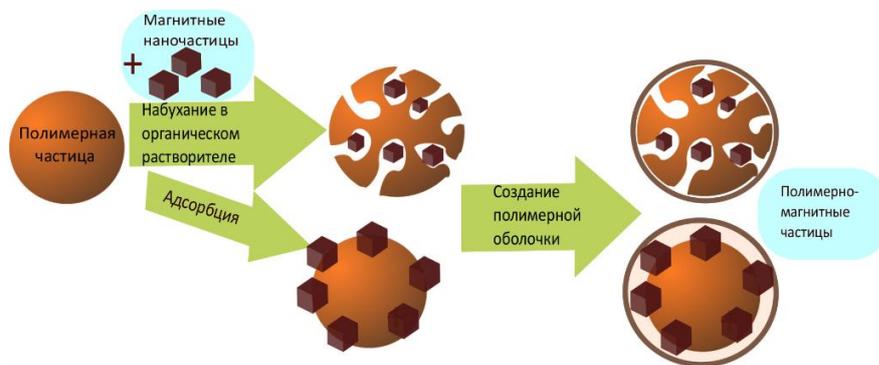


Рисунок 67 Схема получения ПМЧ, реализованная в данной работе

В результате набухания микрогелей в органическом растворителе (бутанол-1/толуол) были получены композитные полимерно-магнитные микросферы, которые притягиваются к постоянному магниту, как это показано на снимках на Рисунке 68. Далее ПМЧ модифицировали органическими красителями. Магнитные полимерные частицы и флуоресцентные ПМЧ могут быть отделены от их водной суспензии с помощью магнита Nd-Fe-B с удерживающей силой 20,65 кг в течение 2-5 минут или с помощью магнита с удерживающей силой 4,46 кг в течении 5-10 минут.

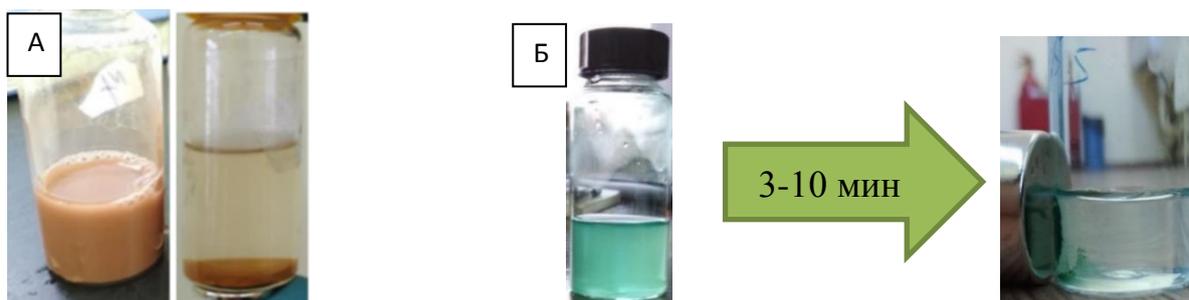


Рисунок 68 Фотографии отделения полимерно-магнитных частиц (А) и флуоресцентных полимерно-магнитных частиц (Б) от раствора постоянным магнитом

На снимках РЭМ (Рисунок 69) показаны микрогели до введения ПМЧ и после введения ПМЧ. Частицы на Рисунке 69 А, Г были модифицированы по одной и той же методике магнитными наночастицами, однако, далее на частицы, показанные на Рисунке 69 А, наносили слой полиметакриловой кислоты (Рисунок 69 Б, В) в условиях затравочной полимеризации, тогда как частицы, представленные на Рисунке 69 Д, Е не имеют оболочки из полиметакриловой кислоты. Было отмечено, что при хранении в водных растворах частицы ПМЧ без полимерной оболочки теряют часть магнитных наночастиц за период от 3-х месяцев до 1 года в зависимости от состава раствора, температуры хранения и массовой доли магнитных частиц. ПМЧ с полимерной оболочкой на поверхности не теряют своих магнитных свойств при хранении по крайней мере в течении трех лет.

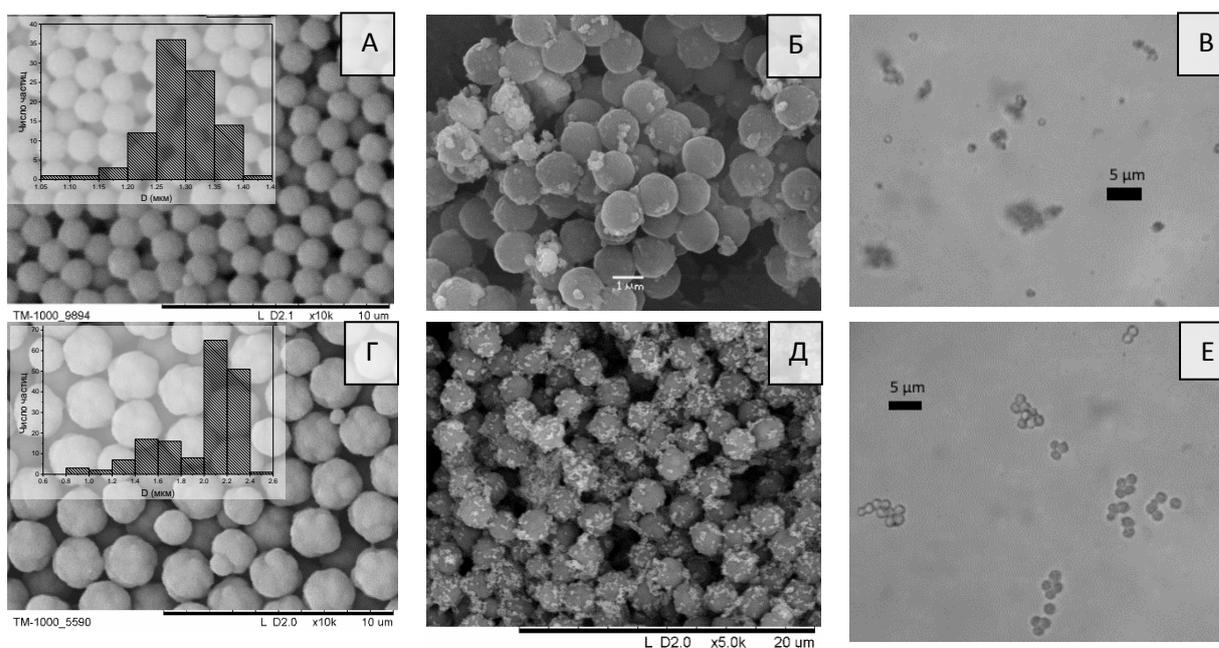


Рисунок 69 Снимки РЭМ образцов ПС-ДВБ микрогелей до введения магнитных наночастиц: А – ПС-ПВП-40е_{3,7/18,3/9,1/6,3}, Г – ПС-ПВП-40е_{3,0/18,3/8,3/5,7}; и после введения магнитных наночастиц: Б – ПС-ПВП-40е_{3,7/18,3/9,1/6,3}, Д – ПС-ПВП-40е_{3,0/18,3/8,3/5,7}. Снимки оптической микроскопии магнитных ПС-ДВБ микрогелей: В – ПС-ПВП-40е_{3,7/18,3/9,1/6,3}, Е – ПС-ПВП-40е_{3,0/18,3/8,3/5,7}. Условия синтеза частиц описаны в Приложении В, Таблице В.1. Условия нанесения магнитных наночастиц и затравочной полимеризации описаны в разделе 2.4 Экспериментальной части.

Помимо этого, микрогели без полимерной оболочки, которая бы закрывала адсорбированные магнитные наночастицы, склонны практически необратимо агрегировать. Это приводит к тому, что при затравочной полимеризации значительная часть микрогелей собирается в агрегаты, вокруг которых и формируется полимерная оболочка. При этом стабилизация полимерно-магнитных частиц в процессе затравочной полимеризации с помощью Плуороника F-127 или АОТ не была эффективна, в связи с чем требуются дальнейшие исследования в этой области.

Образец магнитных ПС-ДВБ микрогелей после затравочной полимеризации был исследован методом ПЭМ (Рисунок 70) и из снимков видно, что отдельные частицы имеют затемненные области – предполагаемые места концентрации магнетита. Кроме этого, магнетит сконцентрирован и у поверхности частиц, а также присутствует вне частиц. Такой результат совпадает с данными оптической микроскопии. В этой связи возникает потребность уменьшить концентрацию магнетита, чтобы магнитные наночастицы вне полимерных микросфер отсутствовали, а также решить проблему агрегации ПМЧ.

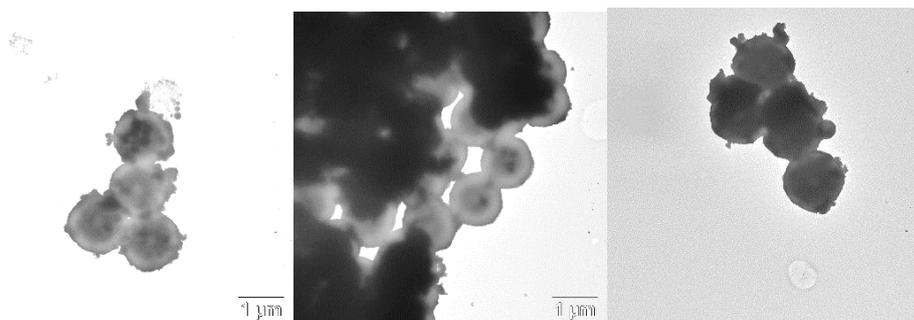


Рисунок 70 Снимки ПЭМ образца ПС-ПВП-40е_{3,7/18,3/9,1/6,3} после введения магнитных наночастиц. Условия синтеза частиц описаны в Приложении В, Таблице В.1. Условия нанесения магнитных наночастиц и затравочной полимеризации описаны в разделе 2.4 Экспериментальной части.

Важными параметрами, контролирующими свойства ПМЧ являются: соотношение – количество МНЧ/количество полимерных частиц и физические характеристики растворимости среды, в которой происходит взаимодействие МНЧ и ПС микросфер. При увеличении соотношения – количество МНЧ/количество полимерных частиц, ПМЧ начинают слипаться, а избыток магнитных наночастиц начинает агрегировать между собой. На снимках РЭМ (Рисунок 71) показаны ПМЧ, полученные на основе образца ПС-ДВБ микрогеля ПС-ПВП-40е_{3,0/18,5/8,8/5,8} (Приложение Ц), и можно увидеть, что при повышении концентрации МНЧ, их избыток не поглощается полимерными микрогелями, а собирается в отдельные агрегаты. Добавление даже относительно небольших количеств (5-20 об.%) «плохого» растворителя МНЧ, например, этанола, ацетона, также приводит к потере устойчивости полимерно-магнитных частиц. Добавление менее ста штук МНЧ на одну полимерную частицу приводит к понижению магнитной восприимчивости ПМЧ, в результате чего время выделения ПМЧ из их суспензии с помощью постоянного магнита увеличивается и такие частицы становятся непригодными для дальнейших приложений.

Не менее важный параметр – это доля гель-фракции в образцах микрогелей. При понижении гель-фракции в образце, стабильность полимерных частиц в хорошем растворителе сильно понижается. Под стабильностью в хорошем растворителе здесь и далее подразумевается способность полимерной частицы возвращать свою первоначальную форму и размер после прекращения действия растворителя. Например, частицы, полученные в среде изопропанола-толуола (6:1) с 4 мас.% ДВБ/стирол выдерживают модификацию наночастицами магнетита, однако, коллапсируют в полые ПМЧ при окрашивании органическим красителем диффузионным методом (Приложение Ц). Таким образом, при длительном воздействии хорошего растворителя, загрузка кросс-

мономера при синтезе полимерных частиц должна увеличиваться так, чтобы доля гелевой фракции составляла порядка 80-100%, т.е. частицы должны быть сшитыми.

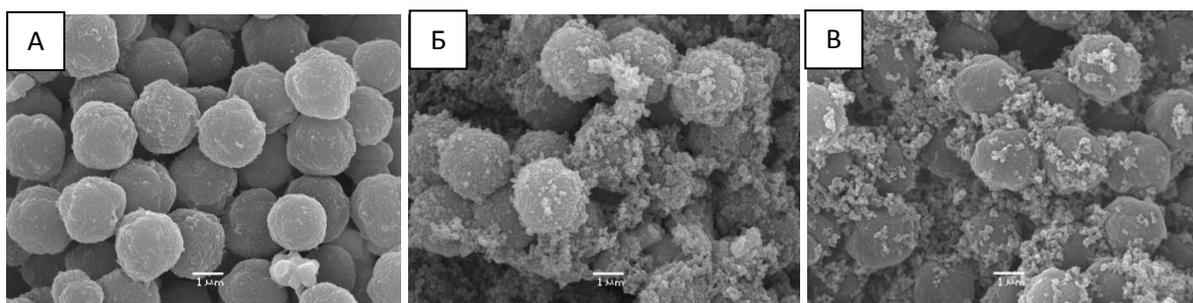


Рисунок 71 Снимки РЭМ полимерно-магнитных ПС-ДВБ микрогелей, полученных из образца ПС-ПВП-40е_3,0/18,5/8,8/5,8 (Таблица В.1, Приложение В) с разным соотношением магнетит/полимерные частицы: ~1000 МНЧ/ПС частиц в растворителе бутанол-1:толуол = 7:5 об./об. (А); ~ 10000 МНЧ/ПС частиц в растворителе бутанол-1:толуол = 7:5 об./об. (Б); ~ 10000 МНЧ/ПС частиц в растворителе бутанол-1:толуол:ацетон = 7:5:3 (В).

Известно, что характерное значение загрузки магнитной фазы без нарушения монодисперсности продукта, в условиях одностадийного синтеза, например методом ЭП составляет порядка 1 мас. %[250]. В результате проведенного термогравиметрического анализа образцов магнитных микрогелей, полученных в данной работе, содержание остаточного оксида железа (в форме гематита) составило: для ~1000 МНЧ/ПС – 8,6 мас.%; для ~ 10000 МНЧ/ПС (толуол:бутанол-1) – 12,2 мас.%; для ~ 10000 МНЧ/ПС (толуол:бутанол-1) – 29,4 мас.%. При сравнении кривых ТГА образцов ПМЧ и образца ПС частиц отмечено, что в случае несшитых ПС частиц наблюдается одностадийная реакция, тогда как в случае ПМЧ, полученных на основе ПС-ДВБ микрогеля – реакция многостадийная. Это связано с окислением магнетита в гематит в диапазоне температур 360 – 500°C [251]. При этом, как начальная температура разложения, так и конечная температура разложения немного понижаются при увеличении массовой доли оксидов железа. На кривых ДСК (Рисунок 72) широкий эндотермический пик от 100 до 300°C связан с испарением воды, плавлением примесей и пластичных сегментов. Одновременно в этом же диапазоне температур происходит термическое инициирование непрореагировавших двойных связей и реакции их окисления[252]. Экзоэффекту в районе 350-450°C соответствует разложение полимера. Экзотермический эффект при 390-490°C связан с процессами фазового перехода магнетит-гематит и ростом кристаллов гематита[251]. Наблюдается отчетливый сдвиг последнего экзоэффекта в сторону более низких температур при повышении концентрации магнетита и при увеличении

неравномерности его распределения в среде полимерных частиц. Более подробное обсуждение эффекта стабилизации частиц оксидов железа обсуждалось в предыдущем разделе.

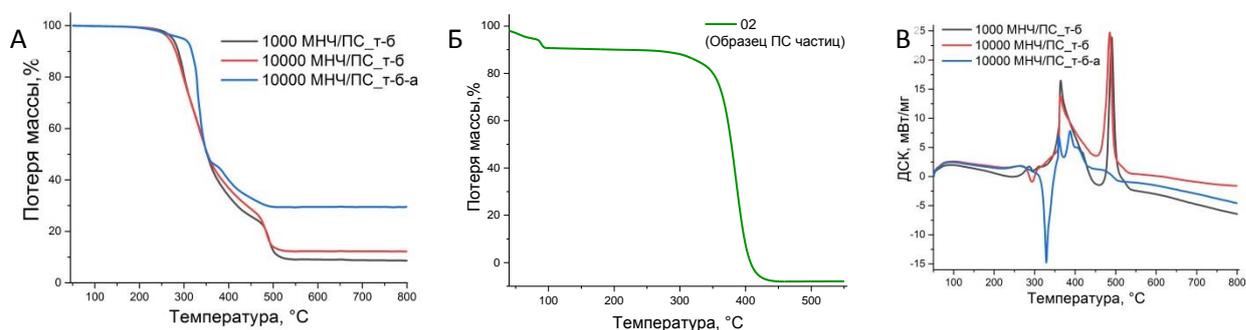


Рисунок 72 Термогравиметрические кривые: образцов ПМЧ на воздухе (А); термогравиметрическая кривая образца слабосшитого ПС 02 (Таблица Е.1, Приложение Е) со средним размером частиц 2,1 мкм, $M_w = 180\,000$ г/моль, $M_w/M_n = 10,0$ в атмосфере аргона (Б). ДСК кривая образцов ПМЧ (В). Маркировка на графиках: 1000/10000 MNCh/PC_T-6 магнитные наночастицы вводили в растворителе – бутанол-1:толуол = 7:5 об./об. 10000 MNCh/PC_T-6-a магнитные наночастицы вводили в растворителе – бутанол-1:толуол:ацетон = 7:5:3.

В данной работе полимерные частицы, полученные методом двухстадийного набухания, были модифицированы магнитными наночастицами по той же методике, что и микрогели. На следующей стадии такие ПМЧ (Рисунок 73) окрашивали цианиновыми красителями. Образцы, полученные методом двухстадийного набухания (серия SW) согласно методу оптической микроскопии и РЭМ хорошо поглощали магнитные наночастицы, и при этом, в отличие от микрогелей, заметно меньше агрегировали. Действительно, повышение шероховатости поверхности дисперсной фазы используется как метод уменьшения сил когезии между частицами[253],[254]. По-видимому, в данной работе повышение коллоидной устойчивости частиц такого типа было связано именно с развитой поверхностью полимерных частиц.

Для частиц, полученных методом двухстадийного набухания, величина допустимой «загрузки» магнитных наночастиц повышается и достигает 10^4 - 10^5 MNCh на одну ПС частицу, при нанесении магнетита из бутанол-1-толуольной смеси, без появления «избыточных» крупных агрегатов MNCh вне полимерных микросфер.

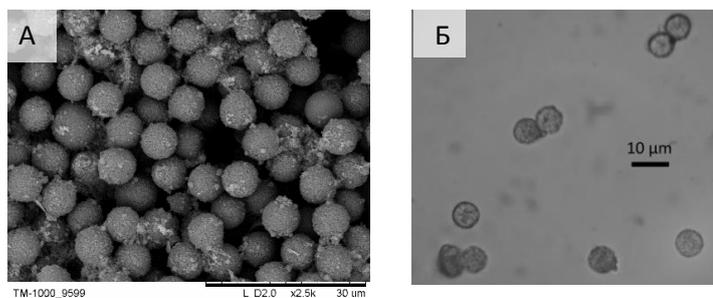


Рисунок 73 Снимок РЭМ образца ПС-ПДВБ-ПММА частиц SW8 после стадий нанесения магнитных частиц и красителя (А). Снимок оптической микроскопии образца SW8, модифицированного магнитными наночастицами, 1000х (Б). Условия синтеза полимерных частиц описаны в разделе 2.3.5 Экспериментальной части и Приложении Ж.

Однако в ходе модификации красителями и наночастицами было выявлено, что частицы, полученные методом двухстадийного набухания, не обладают достаточной прочностью и однородностью гель-фракции. Так, в случае частиц SW9 наблюдалось разрушение частиц на стадии нанесения магнетита и на стадии окрашивания органическими красителями (Рисунок 74 А, Б). После проведения двух последовательных стадий – нанесения магнетита и окрашивания, часть частиц из образца SW8 также оказывались либо полностью, либо частично разрушенными (примерно 1-5%). Такой результат указывает на неоднородность морфологии полученных частиц.

После модификации магнетитом и окрашивания, образец №3-316-А-40 полностью агрегировал (Рисунок 74 В), хотя и сохранил исходную сферическую морфологию, что было связано с избытком частиц магнетита (порядка 10^5 МНЧ на одну полимерную частицу) и сглаживанием неровностей на поверхности в хорошем растворителе. Подобные агрегаты не удавалось разбить УЗ или/и гомогенизатором.

В образце №5-316-А-40 после проведения модификации наночастицами появились впадины на поверхности, свидетельствующие о неоднородности сшивки в частицах (Рисунок 74 Г).

Таким образом, в ходе работы были сформулированы следующие требования к свойствам полимерных частиц-носителей для реализации разработанной методики модификации полимерных микросфер магнитными наночастицами: достаточно развитая площадь поверхности в обычном или набухшем состоянии, чтобы мультиплексность можно было реализовать; стойкость к органическим растворителям; шероховатость поверхности частиц; прочность; однородность гель-фракции.

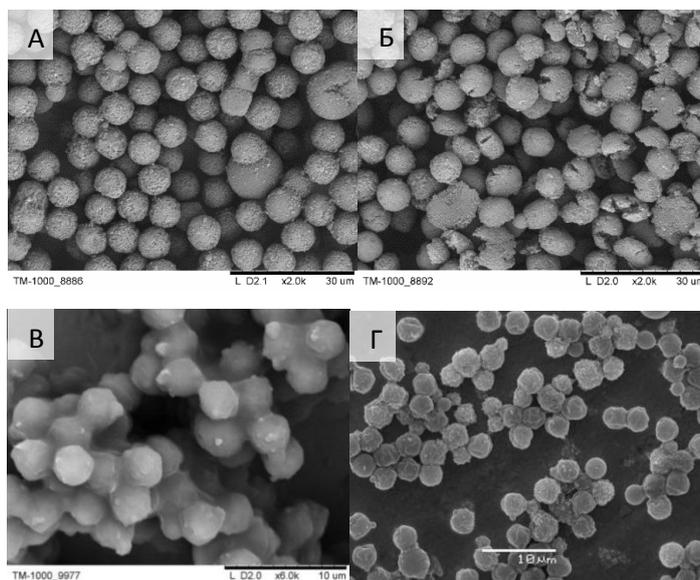


Рисунок 74 Снимок РЭМ образца SW9 до (А) и после (Б) окрашивания красителем Су5 диффузионным методом. Снимки ПМЧ, полученных при использовании в качестве носителя: образца №3-31б-А-40 (В) или образца №5-31б-А-40 (Г). Условия синтеза полимерных частиц описаны в разделе 2.3.5 Экспериментальной части и Приложении Ж.

Флуоресцентные и магнитные свойства частиц, полученных набуханием, и микрогелей испытывали в условиях планарного иммуноанализа. Было продемонстрировано наличие магнитных свойств у обоих образцов синтезированных частиц. Эффективность иммобилизации частиц в ячейке прибора оценивалось при помощи магнита путём анализа образцов в приборе для мультиплексного иммунофлуоресцентного анализа QuattroPlex. В ходе анализа микросферы иммобилизовались в проточной ячейке при помощи магнита, после чего осуществлялось получение флуоресцентных изображений в разных каналах флуоресценции (Приложение Ш). Однако коэффициент вариации флуоресценции у двух образцов довольно сильно отличался (Таблица 11): наиболее близкими к эталонному образцу оказались микрогели, значения коэффициента вариации интенсивности которых приемлемы для применений в планарном иммуноанализе. Акт о возможности внедрения полученных частиц приведен в Приложении Ш.

Таблица 11 Коэффициенты вариации интенсивности для образцов полимерно-магнитных частиц

Образец	Коэффициент вариации интенсивности флуоресценции, %	
	Sy5 / Краситель 1	Sy5.5 / Краситель 2
Эталонные микросферы компании Luminex	7,4±0,2	7,9±0,2
Образец микрогелей	8,8±0,2	9,4±0,3
Образец частиц, полученных набуханием	16,1±0,6	19,6±0,8

5.3 Заключение к главе 5

Введение олеата Fe (III) в полимерную частицу с последующей термической обработкой при 500°C приводит к образованию наночастиц гематита имеющих значительно меньший размер, чем продукт прокаливания олеата Fe (III) в отсутствие полимерных частиц или в их присутствии, но без стадии набухания. Продукт прокаливания полимерных частиц набухших олеатом Fe (III) содержит до 18 мас.% магнитной фазы, которая отсутствует во всех остальных образцах прокалённых при 500°C. Таким образом, при набухании несшитых и слабо-сшитых полимерных микросфер олеатом Fe (III) с последующей термической обработкой на воздухе было показано, что полимерная матрица оказывают стабилизирующее влияние на размер и фазовый состав оксидов железа. Термическая обработка олеата железа (III) приводит к образованию псевдоморфозы гематита по магнетиту независимо от присутствия полимера.

На основе метода набухания разработана и реализована методика модификации предварительно полученных полимерных частиц магнитными наночастицами и флуоресцентными красителями. Установлены требования к свойствам полимерных частиц-носителей для реализации разработанной методики модификации полимерных микросфер магнитными наночастицами и флуорофорами. Показано, что микрогели приобретают более однородное окрашивание по сравнению с частицами, полученными методом двухстадийного набухания.

Глава 6. Применение полимерных микросфер в качестве темплата для синтеза структурированного фотокатализатора на основе TiO_2

6.1 Эмульсионная полимеризация стирола и метилметакрилата

На Рисунке 75 А показаны частицы на основе ПММА, полученные с использованием азо-инициатора АМПАХ. Во всех синтезах с использованием этого инициатора, в отличие от синтезов с перексо-инициатором, наблюдалось значительное количество побочного продукта. На Рисунке 75 Б показан снимок РЭМ побочного продукта латекса ПММА 1 и видно, что он состоит из сфер порядка 1 мкм. В целом, во всех опытах, частицы, полученные с использованием АМПАХ, имеют больший коэффициент вариации по сравнению с частицами, полученными с использованием персульфата аммония, что видно не только из снимков РЭМ, но также из данных ДРС (Таблица 12, 13). Известно, что АМПАХ в кислой и нейтральной среде приводит к формированию относительно низкого дзета-потенциала частиц, который увеличивается в щелочной среде[255]. При этом, по мере протекания полимеризации, дзета-потенциал в ЭП, как правило, понижается[256], что также может приводить к агрегации частиц и полидисперсности продукта. Подобные наблюдения согласуются с гипотезой о первоочередной роли поверхностных функциональных групп – SO_4^- инициатора в процессе электростатической стабилизации на границе раздела фаз микросфера-дисперсионная среда [257].

На коэффициент вариации частиц значительное влияние оказывает степень очистки мономера: частицы, полученные из мономера, пропущенного через колонку для очистки от ингибитора, имеют более низкий КВ. КВ также возрастает при увеличении концентрации инициатора, что может быть связано с образованием большого количества олигомерных ПАВ[258].

Таблица 12 Результаты анализа снимков РЭМ

Образец	Число посчитанных частиц на снимке, штук	Среднее арифметическое диаметра, нм	Среднее отклонение, нм	Среднее квадратичное отклонение, нм	КВ, %
ПММА 1	114	757	99	123	16
ПММА 3	100	430	11	14	3
ПММА 4	154	423	7	9	2
ПММА 5	61	805	152	222	28
ПММА 6	201	429	14	19	4
ПММА 9	189	308	12	20	7
ПС 6	30	192	9	15	8

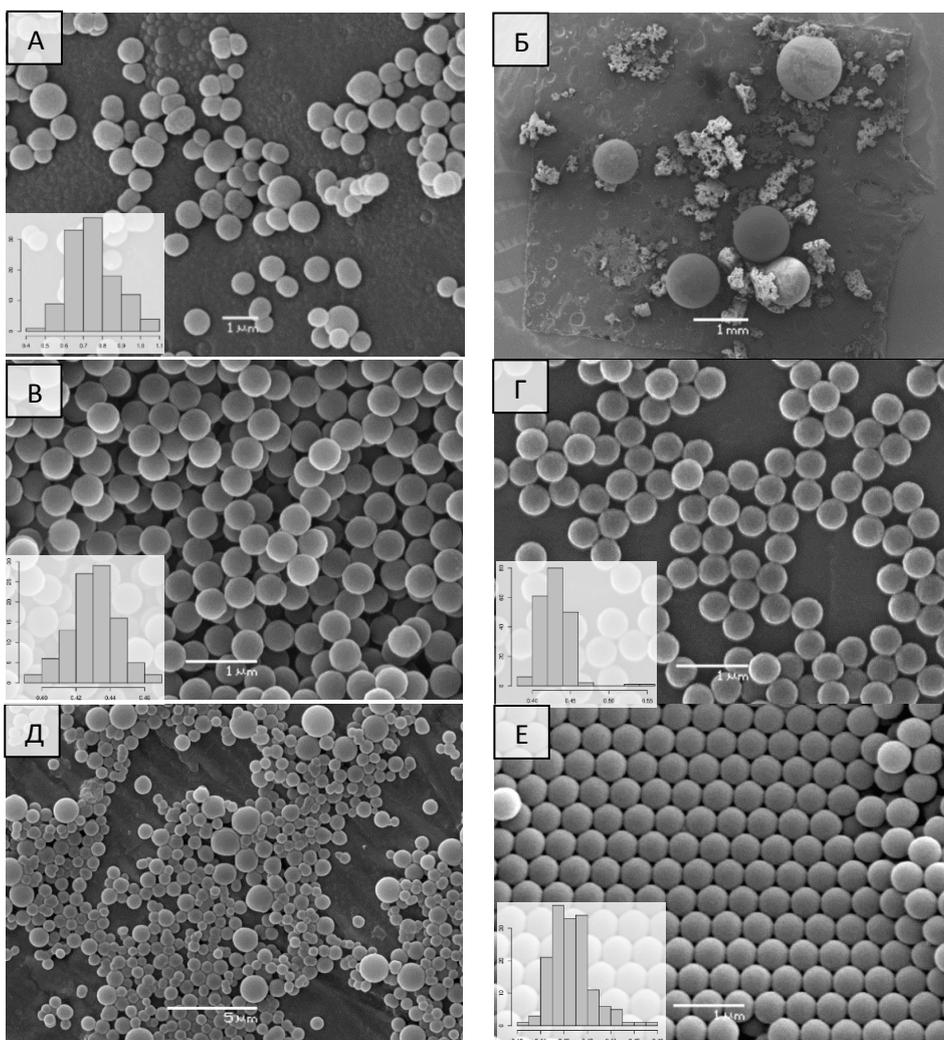


Рисунок 75 Снимки РЭМ частиц ПММА 1 (А); побочный продукт ПММА 1 (Б), ПММА 3 (В), ПММА 6 (Г) ПММА 5(Д), ПММА 4 (Е). Условия синтеза полимерных частиц описаны в разделе 2.3.6 Экспериментальной части.

Было отмечено, что анализ снимков латексов с КВ больше десяти имеет свои особенности и большое значение имеет пробоподготовка для РЭМ: гораздо более репрезентативно нанесение разбавленного неочищенного латекса на подложку непосредственно перед проведением РЭМ по сравнению со съемкой предварительно высушенного латекса. Это связано с тем, что сушка латекса происходит таким образом, что частицы одинакового размера выстраиваются в опалы на границы жидкость – воздух. В представленных на рисунке образцах в случае образца ПММА 5 снималась исходная суспензия. Образец ПММА 6 предварительно центрифугировали и проводили съемку его средней фракции. В работе[258] было также отмечено, что при повышении температуры введения инициатора размер частиц возрастает и получается более полидисперсный латекс, чем в тех случаях, когда температура введения инициатора более низкая, однако в случае ЭП мы не наблюдали такой зависимости ни для ПММА, ни для ПС частиц. В

целом, можно отметить, что частицы на основе ПММА имеют более широкое распределение частиц по размерам по сравнению с частицами на основе ПС (Таблица 13), что связано с тем, что растворимость ММА почти в 40 раз выше растворимости стирола в воде.

Поскольку растворимость ММА выше растворимости стирола и частицы получают более крупными, то можно полагать, что при повышении растворимости мономера в реакционной смеси длительность периода коагуляции в ЭП также увеличивается. В пользу такого предположения выступает тот факт, что помимо того, что для ПММА 1 и ПММА 5 было отмечено наличие агрегатов слепленных частиц на снимках РЭМ, но также в случае образца ПММА 9 было обнаружено присутствие «бугорков» из мелких частиц на поверхности частиц основной фракции (Рисунок 76 А). В более выраженной форме косвенные свидетельства гетерокоагуляции в виде неровностей на поверхности для случая ЭП можно наблюдать для комбинированной системы термического и окислительно-восстановительного инициирования (Рисунок 76 Б).

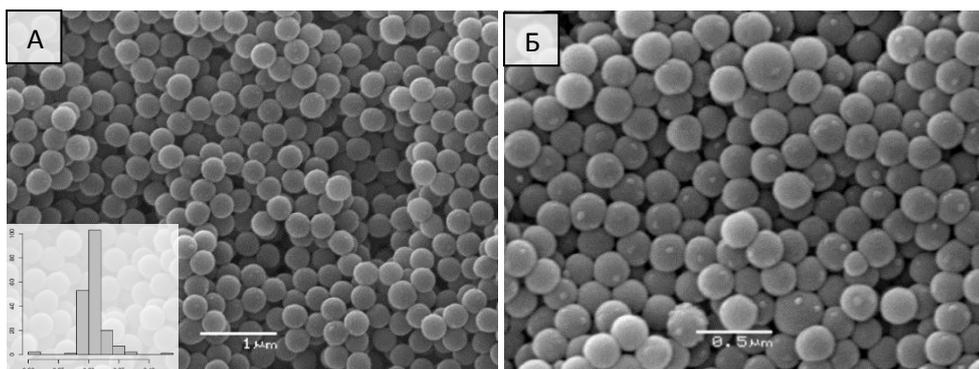


Рисунок 76 Снимки РЭМ частиц ПММА (А), ПС Е 03 (Б). Условия синтеза полимерных частиц описаны в разделе 2.3.6 Экспериментальной части.

Период коагуляции сильно зависит от выбранной системы, так, например, соединения, изменяющие рН среды, инициаторы, ПАВы, электролиты, стабилизаторы, которые изменяют дзета потенциалы частиц, межфазное натяжение, структуру и состав межфазных адсорбционных слоев, могут, как предотвращать, так и увеличивать коалесценцию, значительно изменяя период коагуляции и, следовательно, конечный размер и КВ частиц в образце [149],[259]. Однако, часто изменение ионной силы путем добавления электролита в качестве способа регулировки размера латекса не является целесообразным для случаев, когда такой латекс используется в качестве удаляемого темплата, о чем более подробно будет сказано в следующей главе. Также видно, что латексы, полученные с пероксо-инициаторами, имеют более низкий рН, чем латексы, полученные с использованием АМПАХ.

Таблица 13 Размеры по ДРС, концентрация и выход

Образец	ДРС, нм	КВ, %	Концентрация в конечной суспензии, г/мл, ± 0.008	Вых од, %	Время изменения цвета суспензии после начала инициирования, мин	рН (индикат орная бумага) ³	Опалес ценция
ПММА 1	422	34	0.166	94 \pm 5	5-8	-	нет
ПММА 2	417	28	0.150	85 \pm 1	4-9	-	да
ПММА 3	457	39	0.140	87 \pm 2	4-5	-	да
ПММА 4	356	29	0.057	49 \pm 3	4-8	2	да ¹
ПММА 5	595	43	0,193	83 \pm 2	4-7	-	да
ПММА 6	447	23	Не определено	-/-	5-8	2-3	да
ПММА 7	394	58	0,154	84 \pm 3	3-7	-	нет
ПММА 8	289	52	0,087	62 \pm 4	4-8	4	нет
ПММА 9	434	56	0,150	83 \pm 2	3-5	4	нет
ПММА 10	385	26	0,152	85 \pm 2	5-9	2-3	да ²
ПММА 11	458	24	0,210	92 \pm 3	3-8	2	да
ПС 1	272	11	0,045	73 \pm 6		-	-
ПС 2	302	20	0,050	81 \pm 5	3-10	2	да
ПС 3	338	30	0,062	68	5-10	-	нет
ПС 4	270	20	0,050	84 \pm 5	-	-	да
ПС 5	273	13	0,051	82	-	7	да
ПС 6	178	14	0,017	77 \pm 4	-	6	да
ПС 7	155	10	-	-/-	-	3-4	-
ПС 8	266	14	0,039	86 \pm 3	-	1-2	да
ПС 9	182, 35 \pm 2	13	0,013	28 \pm 5	-	3	нет
ПС 10	214, 72 \pm 4	21	0,019	42 \pm 5	-	3	нет

¹Голубоватая опалесценция

²есть тяжелая фракция, около 1/5 по объему, которая не иризирует

³ для дистиллированной воды согласно индикаторной бумаге рН = 4-5

Время изменения цвета реакционной смеси из прозрачного до молочно-белого после начала инициирования составляет несколько минут, и к 10-15 минуте, независимо от типа инициатора, наблюдался переход к молочно-белому цвету, после чего какие-либо изменения цвета суспензии глазом не фиксируются. Осажденные или медленно-высушенные полимерные частицы при низком КВ частиц обладают ярко выраженной опалесценцией.

Коэффициент вариации размера частиц, рассчитанный по снимкам РЭМ гораздо ниже КВ, полученного из измерений суспензий методом ДРС. Как правило, метод ДРС дает более высокие значения размера частиц по сравнению с методом РЭМ, однако для ПММА 1 были получены меньшие значения размеров, чем из снимков РЭМ, что связано

большим вкладом в интенсивность частиц большего размера и седиментационной неустойчивостью относительно крупных ПММА частиц на масштабах времени измерений. При хранении, когда частицы ПММА седиментируют в гравитационном поле, они образуют иризирующие опалы (Приложение Щ). ПММА, полученные с АМПАХ практически не опалесцируют, и тем меньше, чем больше инициатора было введено в систему при получении частиц. Напротив, все ПММА латексы, полученные с АПС опалесцируют и имеют зеленовато-красный цвет, кроме образца ПММА 4, который имеет голубоватый цвет.

В случае ЭП также было замечено значительное влияние выхода полимера на размер конечных частиц: при уменьшении выхода размер частиц в продукте уменьшается. Поэтому когда говорят о таких корреляциях, как увеличение размера с увеличением объемной доли мономера, важно указывать выход полимера, поскольку стоит ожидать и учитывать реакционные эффекты ускорения при увеличении мономера в смеси[111]. Типичный выход полимера как для ПММА, так и для ПС составлял $87\pm 5\%$.

На Рисунке 77 показан снимок РЭМ образца ПС 6, полученного с использованием инициатора АЦВК. Такие латексы имеют щелочную среду даже после длительного хранения, поскольку для улучшения растворимости инициатора в данной работе добавляли избыток раствора аммиака.

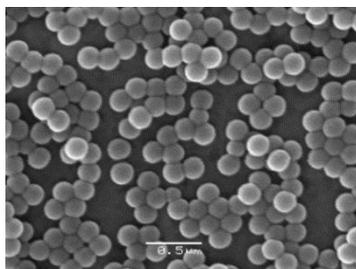


Рисунок 77 Снимок РЭМ ПС частиц в образце ПС 6. Условия синтеза полимерных частиц описаны в разделе 2.3.6 Экспериментальной части.

6.2 Синтез и исследование макропористого диоксида титана для процессов фотокаталитического окисления

В данной работе было показано, что в случае использования в качестве темплата полимерных частиц, полученных методом ЭП существуют эффекты, связанные с легированием диоксида титана элементами, входящими в состав полимерной матрицы в небольших количествах, являющиеся остатками инициатора/эмульгатора, и способными влиять на фотокаталитические свойства материала[260]. Поскольку ПММА выгорает при более низкой температуре, чем ПС, приблизительно до 450°C , в то время как полное удаление полистирола происходит при температурах выше 500°C , в качестве темплата

был выбран ПММА, и только один образец был получен с ПС темплатом. ПММА и ПС удаляются примерно на 95% в виде мономеров, оставляя на стенках остаточного оксида соединения углерода, которые могут пассивировать поверхность, защищая ее от дальнейшей кристаллизации. Всего, в зависимости от времени и температуры прокаливания остается 5-22% углерода по массе [261]. Тепловые эффекты при удалении ПММА меньше, чем при удалении ПС темплата. Примеси, остающиеся от инициаторов, также могут влиять на характер удаления полимерных микросфер (Приложение Щ). Полимерные частицы разлагаются во время нагрева с выделением С и S в форме CO_2 и SO_2 , где сера изначально присутствует в составе инициатора. Однако, если некоторая часть остатков взаимодействует с группами $-\text{TiOH}$ гидролизованного TiO_2 , это может существенно повлиять на электронную структуру, а также на фотокаталитическую активность в реакции окисления [262]. При плавлении полимера будет увеличиваться растворимость различных соединений и примесей в нем. Следовательно, вероятность легирования остаточного оксида неметаллами высока, поскольку большая часть заряженных групп инициаторов расположена на поверхности микросферы. При термической обработке при 500°C полная потеря веса в образце сравнения без темплата TiO_2 ref составила около 23%, в то время как в композитных образцах TiO_2 , приготовленных с использованием полимерных частиц, потеря веса составила около 93% (Рисунок 78).

Необходимо также учитывать, что при нагревании гидроксиды (в нашем случае гидратированный TiO_2) выделяют пары воды. Выделение паров воды приводит к разбавлению газовой фазы и создает кислорододефицитную зону. В дополнение, многие оксиды катализируют коксообразование и способствуют формированию защитного слоя на поверхности полимера [262].

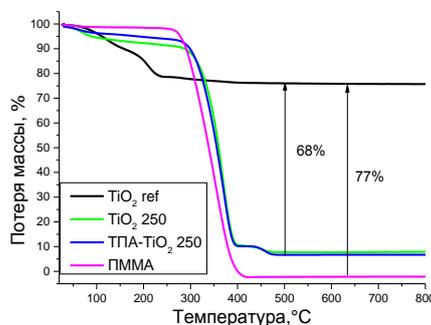


Рисунок 78 Результаты термогравиметрии образцов фотокатализаторов и ПММА частиц

Присутствие примесных ионов также влияет на скорость фазового перехода анатаз-рутил [263]. Согласно теоретическим предсказаниям, азот и углерод должны ускорять

скорость перехода анатаз-рутил (в основном из-за образования кислородных вакансий), в то время как сера является ингибитором фазового перехода, поэтому сульфат-ионы часто используются в качестве ингибиторов [264]. Образцы TiO₂ ref и TiO₂ 250, не содержащие примесей S, более склонны к фазовому переходу, в то время как образцы TiO₂ 280 и TiO₂ 330 с примесями S содержат значительно меньше рутила (Таблица 14). «Оценка сверху» теоретического содержания S и N в композитах (остаток инициатора) перед прокаливанием представлена в таблице (Таблица 14). Потенциальным источником азота в образцах являются инициаторы, такие как КПС и АМПАХ.

Таблица 14 Фазовый состав и результаты текстурного анализа методом низкотемпературной адсорбции азота образцов TiO₂

Образец	S _{ВЭГ} м ² /г	Анатаз:Рутил: Брукит, мас.%	Температура прокаливания, °C	N («оценка сверху» ¹), мас.%	S («оценка сверху» ¹), мас.%
TiO ₂ 200	30	90:10:0	550	4,1	9,0
TiO ₂ 280	33	99:1:0	500	0,8	1,9
TiO ₂ 330	27	98:2:0	500	0,7	1,5
TiO ₂ 250	35	87:13:0	500	25	---
ТПА-TiO ₂ 250	44	91:0:9	500	26	---
ТПА-TiO ₂	19	100:0:0	500	0,4	---
TiO ₂ 90	29	24:76:0	700	0,6	1,4
TiO ₂ АЦВК	42	50:50:0	600	0,2	---
TiO ₂ ref	15	87:13:0	500	---	---

¹«Оценку сверху» проводили, рассчитывая примеси в композите до термической обработки

Интересно, что в образце ТПА-TiO₂ 250, к которому был добавлен ТПАОН, была обнаружена фаза брукита. По-видимому, эта фаза появилась из-за одновременного присутствия химических остатков инициатора АМПАХ и ТПАОН, поскольку для образца TiO₂ 250 брукит не был обнаружен. В то же время для образца, полученного гидролизом Ti(OiPr)₄ с тем же количеством водного раствора ТПАОН, но без полимерных частиц была получена чистая фаза анатаза (Приложение III). Ранее сообщалось об образовании фазы брукита в присутствии ТПАОН [265].

Площадь поверхности всех образцов относительно низкая и лежит в диапазоне 15-44 м²/г. Добавление ТПАОН к композиту ПММА-Ti(OiPr)₄ привело к образованию дополнительных мезопор в TiO₂, и поэтому образец ТПА-TiO₂ 250 имеет самую высокую S_{влет} среди исследованных образцов.

Снимки РЭМ образцов с упорядоченной системой макропор показаны на Рисунке 79 (снимок ТПА-TiO₂ приведен в Приложении Щ). Термическая обработка при повышенных температурах (>500 °С) может привести к разрушению макропор, как это наблюдалось в случае образцов TiO₂ 200, TiO₂ 280 и TiO₂ 90. Диаметр макропор не соответствует размеру полимерных частиц, использованных в качестве темплата. Например, для TiO₂ 250 средний диаметр пор согласно снимку РЭМ составляет около 266±10 нм, поэтому усадка составила почти 40% для ПММА частиц при прокаливании композита при 500°С. Диаметр каналов между макропорами для TiO₂ 250 составляет около 122±12 нм, а толщина стенки каркаса TiO₂ - около 5 ± 2 нм. Макропористый TiO₂, модифицированный ТПАОН, имеет неоднородную морфологию (Рисунок 79 Б): упорядоченные участки чередуются с неструктурированными. Можно предположить, что гидролиз алкоксидов титана проходит быстрее за счет увеличения скорости гидролиза ионами ОН⁻ вследствие чего часть предшественника гидролизуеться до проникновения в пустоты частиц ПММА.

Метод CHNS/O использовался для оценки содержания примесей, оставшихся в образцах TiO₂ после термической обработки. Согласно полученным данным, достоверно было определено только присутствие С и S в прокаленных образцах, в то время как содержание азота – ниже предела обнаружения метода (0,05 мас.%). Содержание углерода было самым высоким в образце ТПА-TiO₂ 250, существенно выше, чем без добавления ТПАОН. Содержание серы в макропористых образцах уменьшается в соответствии с теоретически предсказанным снижением этой примеси, рассчитанным для образцов перед прокаливанием (Таблица 15). ЭДС использовался для исследования элементного состава поверхности образцов и сравнения результатов с данными CHNS/O. Данные ЭДС качественные и не могут быть использованы для определения стехиометрии [266]. ЭДС по N и С при таких низких содержаниях, как правило, не считается достоверной. Согласно ЭДС, макропористые таблетки TiO₂ содержат следующие элементы: Ti, O, C, N, S и в случае инициатора КПС – калий (Таблица 15).

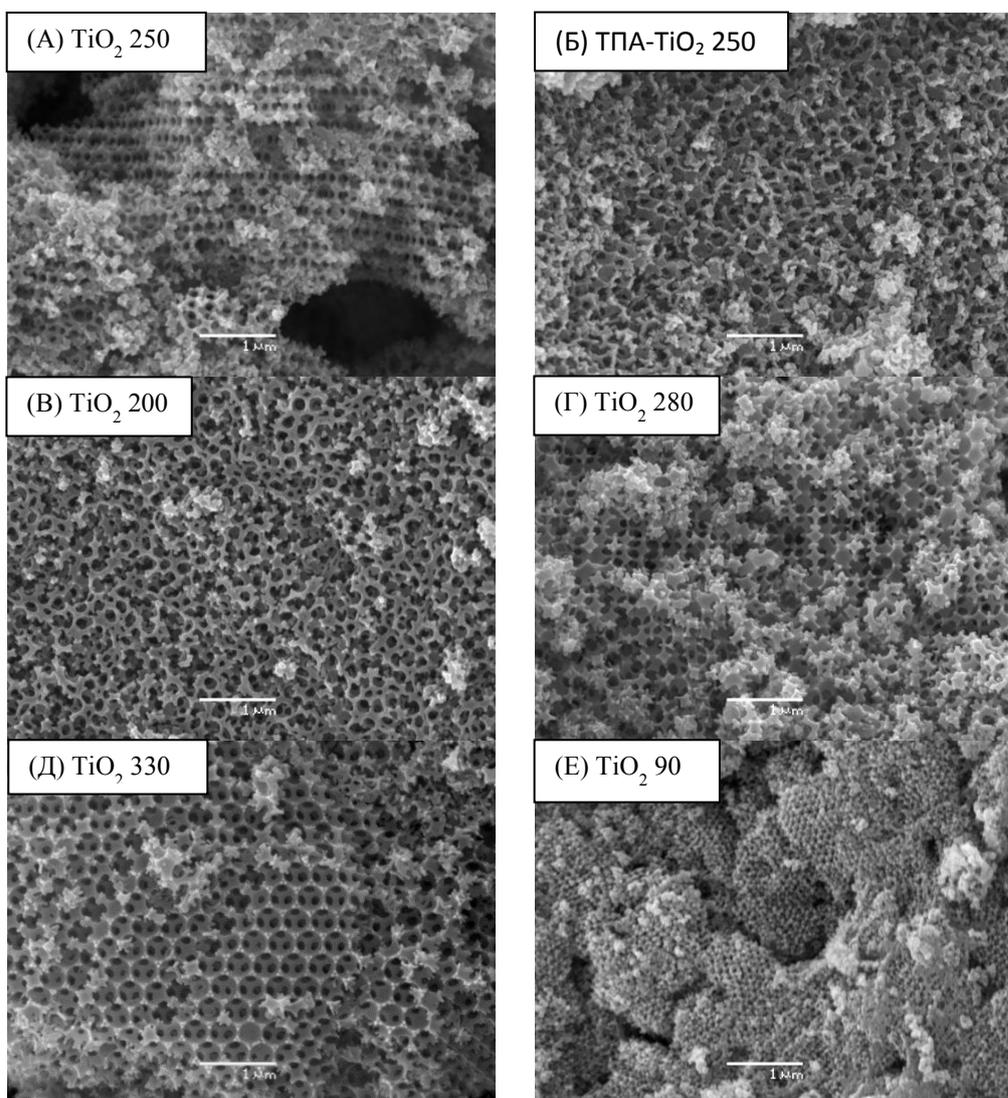


Рисунок 79 Снимки РЭМ темплатных образцов TiO_2 : TiO_2 250 (А), ТПА- TiO_2 250 (Б); TiO_2 200 (В); TiO_2 280 (Г); TiO_2 330 (Д); TiO_2 90 (Е). Условия синтеза образцов описаны в разделе 2.7 Экспериментальной части.

Гравиметрический анализ был использован, чтобы показать, что около 0,5-1 мас.% углерода остается после прокаливании частиц из ПММА (в отсутствие предшественников TiO_2) при 500°C в течение 4 часов. Наличие углерода после термической обработки при 450 - 500°C в образцах, приготовленных с использованием полимерных частиц, неоспоримо, поскольку после прокаливании ПС или ПММА частиц в тигле остается некоторое количество наблюдаемого невооруженным глазом кокса (Приложение Э).

Предположив, что более высокая фотокаталитическая активность образца ТПА- TiO_2 250 может быть связана с внедрением азота из полимерного предшественника и ТПАОН, мы использовали метод РФЭС для уточнения состояния азота в ТПА- TiO_2 250. Теоретическое содержание N, рассчитанное для образцов перед прокаливанием, было

значительно выше для образцов TiO₂ 250 и ТПА-TiO₂ 250, приготовленных с использованием темплата, содержащего остатки АМПАХ.

Таблица 15 Результаты ЭДС и результаты CHNS/O по содержанию С и S (мас.%), полученные для образцов прокаленного макропористого TiO₂

Образец	S, ат.%	C, ат.%	Ti, ат.%	K, ат.%	C (CHNS/O), мас.%	S (CHNS/O), мас.%
TiO ₂ 200	0,17±0,3	2,20±0,22	30,13±0,14	-	НПО	≤0,20
TiO ₂ 280	0,12±0,02	2,41±0,19	29,34±0,14	-	НПО	≤0,20
TiO ₂ 330	НПО	2,29±0,31	28,82±0,13	-	НПО	≤0,10
TiO ₂ 250	НПО	2,86±0,34	30,31±1,98	-	0,65	НПО
ТПА-TiO ₂ 250	НПО	3,51±0,33	27,72±0,13	-	1,50	НПО
TiO ₂ 90	0,30±0,03	3,56±0,33	26,82±0,13	1,19±0,04	0,60	≤0,20
TiO ₂ ref	НПО	1,77±0,18	29,61±0,13	-	0,30	НПО

Принимая во внимание высокую активность последнего образца в реакции фотокаталитического окисления, мы сравнили состояния азота в образце с TiO₂ ref, который был получен без N-содержащего предшественника и имел гораздо более низкую активность, с образцом ТПА-TiO₂ 250. На полученных спектрах для образца ТПА-TiO₂ 250 были обнаружены два пика состояния N 1s, а для TiO₂ ref один пик N 1s (Таблица 16, Рисунок 80). Область 402,5 эВ была связана с органическим предшественником, поскольку после дополнительного отжига в аргоне интенсивность пика (N₂) уменьшается.

Таблица 16 Атомные отношения элементов в приповерхностном слое образцов

Образец	N ¹ /Ti	N ² /Ti	O/Ti	C/Ti
TiO ₂ ref	0,043	0	2,20	0,87
ТПА-TiO ₂ 250	0,033	0,004	2,18	1,12
ТПА-TiO ₂ 250*	0,023	0,003	2,20	0,87

* Образец дополнительно прокаленный в Ag при 400°C

В образцах не было обнаружено так называемого азота замещения (характерная энергия связи которого лежит в диапазоне 395-397 эВ), хотя эта форма азота часто связывается с фотокаталитической активностью образцов. Тем не менее, многие работы, посвященные N-допированному диоксиду титана[267], указывают на то, что корреляция

между энергией связи азота и фотокаталитической активностью нетривиальна и различные химические состояния азота могут быть ответственны за активность TiO_2 под видимым светом [268]. Пик при 400 эВ часто связывают с Ti-O-N-O , Ti-O-N-N- , структурами типа: C=N-C , хемосорбированным NH_3 и NH_x , $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$, N-C , NO_x , и наконец, адсорбированным на поверхности N_2 . Исследование проведенное в данной работе указывает на то, что последняя форма является наиболее вероятной, поскольку мы видим, что пик при 400 эВ (N1) присутствует как в образце TiO_2 ref, при получении которого N-содержащие агенты не использовались, так и в образцах полученных в присутствии ТПАОН и полимерных частиц.

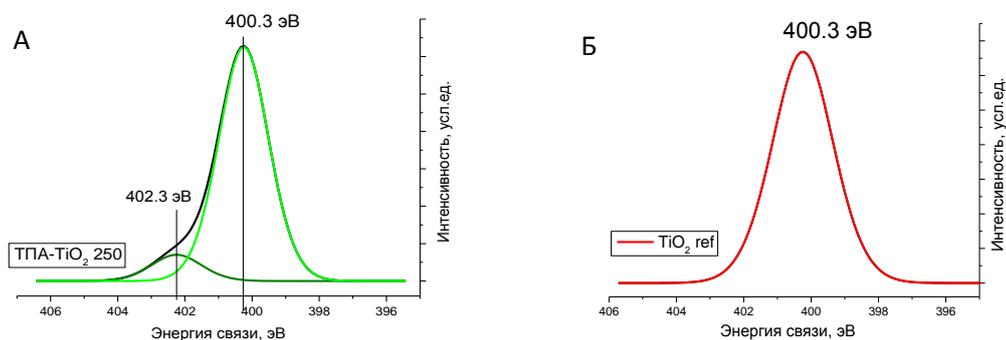


Рисунок 80 Спектры N1s для образцов: ТПА- TiO_2 250 (А); TiO_2 ref, полученного без темплата (Б)

Для исследования состояния примесей S и кислотности поверхности образцы были исследованы методом ИК-Фурье-спектроскопии адсорбированного CO . Интересно, что даже после обработки при 700°C сера все еще присутствует в образце TiO_2 90. ИК спектры образцов (Рисунок 81), полученных с использованием S-содержащего темплата до адсорбции CO , демонстрируют полосы поглощения между 1200 и 1300 см^{-1} , которые были отнесены к сигналу $\nu_{\text{as}} \text{S-O}$ [269]. Сульфаты, будучи сильными акцепторами электрона, усиливают электрофильность ближайших к ним ионов Ti^{4+} и, таким образом, кислотность по Льюису увеличивается.

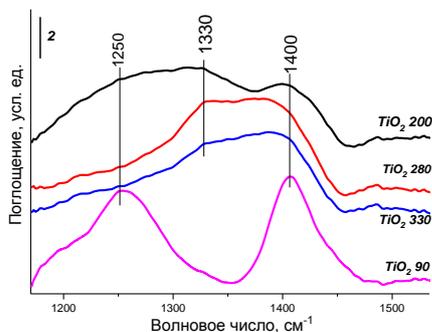


Рисунок 81 ИК спектры в области поглощения сульфатных групп образцов полученных с использование серосодержащего темплата перед адсорбцией CO

Сульфаты присутствуют и в образце, который прокаливали при 700°C, что свидетельствует о том, что фазовый состав в темплатных образцах изменяется раньше, чем примеси удаляются из темплата. Силу кислотных центров определяли по теплоте адсорбции СО по формуле: $Q_{CO} = 10,5 + 0,5 (\nu_{CO} - 2143)$, где ν_{CO} – частота колебаний адсорбированных молекул СО, 2143 cm^{-1} – частота колебаний СО в газовой фазе [270]. Концентрации двух типов ЛКЦ, рассчитанные из интегральных интенсивностей соответствующих полос поглощения, приведены в Таблице 17. Разностные ИК-спектры СО, адсорбированного на образцах TiO_2 , представлены в Приложении Э. Сила ЛКЦ, определяемая величиной теплоты адсорбции СО (Q_{CO}), составляет 28 и 45 кДж/моль для пяти- и четырехкоординированных катионов Ti^{4+} , соответственно, что согласуется с литературными данными [270]. Исследованные образцы обладают, главным образом, слабыми ЛКЦ, однако, для образцов TiO_2 200, 280, 330 и 90 наблюдаются также относительно сильные ЛКЦ. Соответственно, для ТПА- TiO_2 250 и TiO_2 ref, полученных в отсутствие остатков S-содержащих инициаторов, были обнаружены только слабые ЛКЦ. Наличие сильных ЛКЦ лишь в образцах, приготовленных с использованием S-содержащего темплата, можно объяснить остатками сульфата, оставшимися после прокаливания, наличие которых подтверждается полосами адсорбции при 1200-1500 cm^{-1} [271] (Приложение Ю).

Таблица 17 Концентрации различных ЛКЦ по данным ИК-спектроскопии в прокаленных образцах TiO_2

Образец	Число ЛКЦ, $\mu\text{моль/г}$		Химическая формула инициатора, использованного для синтеза темплата
	$\nu_{CO} = 2178, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{CO} = 2212, \text{cm}^{-1}$	
TiO_2 200	28	3	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
TiO_2 280	59	5	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
TiO_2 330	68	5	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
ТПА- TiO_2 250	77	–	$[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}(\text{NH}_2))\text{N}_2]$
TiO_2 90	8	2	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
TiO_2 ref	17	–	---

Стоит также отметить, что присутствие изолированных ОН-групп не является лимитирующим условием увеличения ФКА: как можно наблюдать на спектрах (Приложение Ю) самая интенсивная полоса при 3700 cm^{-1} , соответствующая

изолированным ОН группам, наблюдается в образце TiO_2 ref, который наименее активен в реакции фотоокисления ацетона.

Поскольку фотонных эффектов в исследованных материалах не ожидалось в силу особенностей экспериментальных условий для оценки фотокаталитической активности – неупорядоченные частицы оксида расположены под случайными углами к падающему свету. Кроме того, в отличие от обычно исследуемого фотонного кристалла на основе TiO_2 на стеклянных подложках, предполагалось, что доля неупорядоченных доменов достаточно высока ввиду высокого коэффициента вариации полимерных частиц и особенностей пропитки их предшественником TiO_2 . Следовательно, основными параметрами, которые необходимо контролировать в данной системе являются фазовый состав и влияние примесей, внесенных из различных темплатов.

Электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО) – это метод позволяющий получать информацию об оптических свойствах и электронных состояниях атомов на поверхности мелкодисперсных порошков [272]. В макропористых образцах относительное диффузное отражение увеличивается в видимой области по сравнению с эталонным образцом TiO_2 ref (Рисунок 82 А). Этот результат может быть объяснен высокой степенью рассеяния в неупорядоченной макропористой среде, поскольку макропоры имеют размеры порядка длины волны видимого света. Энергии запрещенной зоны образцов TiO_2 , полученные с использованием метода касательных [273] для оценки длинноволнового края полосы поглощения приведены в Приложении Ю. Энергии поверхностной запрещенной зоны всех образцов лежат в области 3,1-3,4 эВ. Все образцы имеют слабое поглощение в видимой области. В целом, различия ФКА образцов и коэффициента диффузного отражения коррелирует слабо, что обусловлено относительно низкой и близкой активностью под видимым светом, и, по-видимому, более существенной ролью объемных свойств материалов, таких как фазовый состав и кислотность поверхности, обусловленных присутствием небольших примесей N, C, S.

В среднем макропористые образцы имеют более низкую фотокаталитическую активность по сравнению с коммерческим фотокатализатором сравнения KRONOClean 7000, разработанным для применения в видимом свете (Рисунок 82 Б). Коммерческий фотокатализатор KRONOClean 7000 считался активным из-за присутствия в нем ароматических соединений, способствующих поглощению видимого света [274]. Тем не менее, для всех макропористых образцов наблюдалась повышенная ФКА по сравнению с нанокристаллическим образцом сравнения, полученным без введения темплата и, следовательно без макропор. Наиболее активным фотокатализатором в реакции газофазного окисления ацетона является образец ТПА- TiO_2 250, дополнительно

модифицированный ТПАОН. Он имеет в два-три раза большую активность, чем другие макропористые образцы и коммерческий фотокатализатор KRONOClean 7000. Однако образец TiO_2 250, хотя и более активен, чем другие макропористые образцы, все же менее активен, чем образец ТПА- TiO_2 250. Таким образом, по-видимому, активность ТПА- TiO_2 250 обусловлена модификацией образца четвертичным аммониевым основанием – ТПАОН. Согласно «оценке сверху» ТПА- TiO_2 250 имеет в шесть раз большее количество азота в полимерных частицах, использованных в качестве темплата, чем, например, образец TiO_2 200, что увеличивает вероятность допирования азотом. На активность также может существенно влиять фазовый состав, поскольку наиболее активный образец содержит около 10% брукита помимо анатаза. Как правило, образцы, полученные гидролизом $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, обычно не содержат брукита [275]. Следует отметить, что фотокатализаторы, полученные в присутствии четвертичных аммониевых оснований, ранее уже были описаны в работах [48,276], хотя и в отсутствии полимерных частиц. Увеличение фотокаталитической активности в этих работах в основном объясняется присутствием углерода, но очевидно, что необходимо учитывать и другие причины, такие как возможные изменения стехиометрии диоксида титана и наличие производных азота в образцах [267].

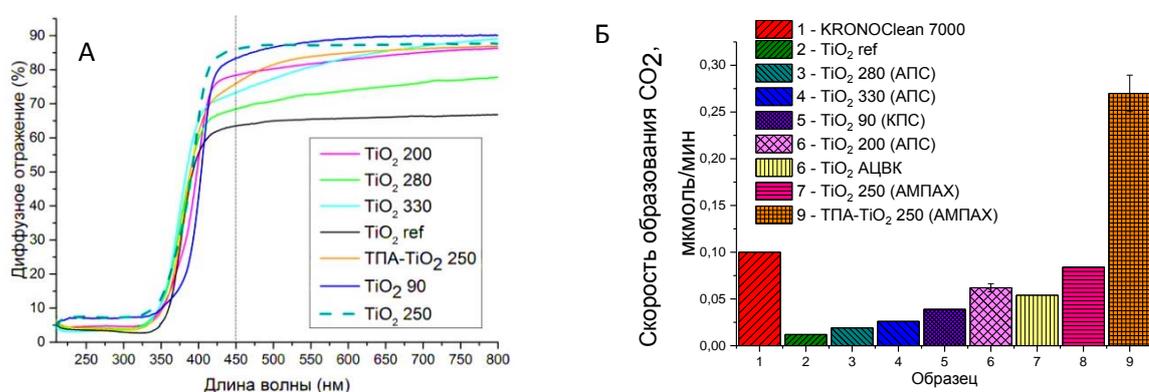


Рисунок 82 Спектры диффузного отражения образцов диоксида титана (А); Фотокаталитическая активность образцов диоксида титана (Б)

Среди трех образцов, полученных с использованием ПММА частиц с сера-содержащими остатками инициатора, наиболее активным является TiO_2 200 с наибольшим теоретическим содержанием S. В то же время, TiO_2 250 обладает более высокой активностью по сравнению с TiO_2 330. С учетом близкого мольного соотношения инициатор/мономер это означает, что использование азо-инициатора более предпочтительно при получении темплата для создания структурированного диоксида титана поскольку TiO_2 250 и ТПА- TiO_2 250 более активны в реакции фотокаталитического

окисления в газовой фазе. Чтобы исключить влияние остатков инициатора на свойства оксида целесообразно при получении полимерных частиц заменить широко применяемые серосодержащие и азотсодержащие инициаторы, например, на перекись водорода.

6.3 Заключение к главе 6

Методом ЭП получен ряд полимерных частиц на основе ПС и ПММА с использованием различных инициаторов. Далее полимерные частицы были использованы в качестве темплатов для получения образцов TiO_2 , в том числе образцов, обладающих упорядоченной системой макропор. По результатам фотокаталитических испытаний (окисление ацетона в газовой фазе, под видимым излучением с $\lambda_{\text{max}} = 450$ нм), наблюдается незначительное увеличение фотокаталитической активности макропористых образцов TiO_2 , полученных темплатным методом. Это увеличение, по-видимому, связано с присутствием примесей (C, N, S) как артефакта от темплата. В целом, примеси элементов от темплата (полимерных частиц) оказывают большее влияние на физико-химические свойства и фотокаталитическую активность диоксида титана, чем структурные эффекты.

Показано, что природа темплата также влияет на фазовый состав диоксида титана. Использование частиц, полученных в присутствии определенного типа азо-инициатора в комбинации с молекулярным темплатом (ТПАОН), приводило к образованию примесей брукита в образцах. Такой подход позволил получить образцы TiO_2 с фотокаталитической активностью в 2,7 раза превышающей активность коммерческого фотокатализатора KRONOClean 7000.

Таким образом, элементы, входящие в состав полимерных частиц даже в небольших количествах, могут влиять на физические свойства материала, ввиду чего важно учитывать возможности и условия введения примесей из полимерного темплата. Условия удаления микросфер на основе ПС и ПММА различаются, так, ПММА частицы удаляются при более низкой температуре. С увеличением относительного количества остатков инициатора в полимерных частицах фотокаталитическая активность возрастает.

Заключение

1. Методами оптической микроскопии, электронной микроскопии и динамического рассеяния света выявлено существенное влияние коагуляции на рост полистирольных (ПС) частиц, получаемых методом дисперсионной полимеризации (ДП) в органических средах. Показано, что длительность коагуляции ПС частиц в среде этанола/2-этоксиэтанола или бутанола-1 и концентрации кросс-мономера – дивинилбензола (ДВБ) – от 0 до 0,5 мас.% составляет более часа при температуре 70°C и использовании АИБН в качестве инициатора. Показано, что, несмотря на относительно протяженный период коагуляции, образуются монодисперсные или квази-монодисперсные частицы, что согласуется с большим массивом современных экспериментальных данных, но противоречит существующей теории, описывающей ДП.
2. Показано, что в условиях стерической стабилизации механизм роста полистирольных частиц, получаемых методом ДП, не зависит от молекулярной массы и массовой доли стабилизатора (поливинилпироллидона) в диапазоне 10 000 – 360 000 г/моль. Однако продолжительность коагуляции и скорость роста частиц значительно увеличиваются при использовании низкомолекулярного стабилизатора (ПВП-10) по сравнению со стабилизаторами с более высокой молекулярной массой (ПВП-40 или ПВП-360). Предложено использовать модель коалесценции капель несмешивающихся жидкостей в турбулентном потоке для оценки изменения размера частиц в ДП в течение первых нескольких часов после инициирования.
3. Предложены новые подходы к синтезу частиц несферической морфологии: добавление кросс-мономера, быстрое охлаждение реакционной смеси, добавление плохого растворителя или хорошего стабилизатора в первые несколько часов после инициирования полимеризации. Предложен метод ДП с контролируемым фазовым разделением, в котором морфология частиц зависит от скорости охлаждения полимер-олигомерного раствора.
4. Разработаны методики получения монодисперсных микрогелей различного диаметра и морфологии. Показано, что при образовании микрогелей время добавления кросс-полимера не оказывает существенного влияния на итоговое распределение частиц по размерам, но может оказывать влияние на морфологию частиц.

5. Определены требования к свойствам полимерных частиц для эффективного введения магнитных наночастиц и спектрального кодирования флуоресцентными красителями. Полимерные частицы должны обладать следующими свойствами: развитой площадью удельной поверхности в обычном или набухшем состоянии; стойкостью к органическим растворителям; прочностью; >80% равномерно распределенной гель-фракции.
6. Разработаны оригинальные методики получения монодисперсных микрогелей на основе полистирола/полидивинилбензола, полиметилметакрилата/полиэтиленгликольдиметакрилата с характерными размерами 0,8-100 мкм.
7. Разработана методика модификации полимерных частиц магнитными наночастицами и флуоресцентными красителями. Показано, что микрогели приобретают более однородное окрашивание по сравнению с частицами, полученными методом двухстадийного набухания. Магнитные свойства и низкий коэффициент вариации интенсивности флуоресценции микрогелей даёт возможность использовать полученные частицы в мультиплексном иммунофлуоресцентном анализе.
8. Показано, что полимерные частицы, полученные методом ДП, оказывают стабилизирующее влияние на размер и фазовый состав оксидов железа при термическом воздействии на композит, состоящий из полистирольных микросфер и олеата Fe (III). В результате термической обработки такого композита получены наночастицы гематита (размером порядка 20 нм) с октаэдрической морфологией, характерной для магнетита.
9. Показано, что химический состав полимерных частиц, полученных методом ЭП и используемых в качестве удаляемого темплата, оказывает значительное влияние на физические и фотокаталитические свойства диоксида титана, получаемого темплатным методом.

Список сокращений и условных обозначений

- АИБН – азобисизобутиронитрил
- АК – акриловая кислота
- Аликват 336 – триоктилметиламмония хлорид
- АМПАХ/ААРН – 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорид
- АОТ – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия
- АПС – персульфат аммония
- АЦВК – 4,4'-азобис(4-циановалериановая кислота)
- БПО – бензоилпероксид
- ГПЦ – гидроксипропилцеллюлоза
- ДВБ – дивинилбензол
- ДМСО – диметилсульфоксид
- ДП – дисперсионная полимеризация
- ДСН – додецилсульфат натрия
- ДРС – динамическое рассеяние света
- ДЭГДМА – диэтиленгликольдиметакрилат
- ИКС – инфракрасная спектроскопия
- КВ – коэффициент вариации, равный отношению среднеквадратичного отклонения к среднему арифметическому, %
- КПС – персульфат калия
- КРП – контролируемая радикальная полимеризация
- КТФ – критическая температура флокуляции
- ЛКЦ - льюисовские кислотные центры
- МАК – метакриловая кислота
- МНЧ – магнитные наночастицы
- ММР – молекулярно-массовое распределение
- НПО – ниже предела обнаружения
- ОП – осадительная полимеризация
- ПАВ – поверхностно-активное вещество
- ПАК – полиакриловая кислота
- ПВП-10/40/360 – поливинилпирролидон с молекулярной массой 10 000, 40 000 или 360 000 г/моль
- ПВС – поливиниловый спирт
- ПДВБ – полидивинилбензол

ПЗС – прибор с зарядовой связью

Плюроник F-127 – блок-сополимер полиоксиэтилена и полиоксипропилена

ПММА – полиметилметакрилат/полиметилметакрилатный

ПМЧ – полимерно-магнитные частицы

ПС – полистирол/полистирольный

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РЭМ (СЭМ) – растровая (сканирующая) электронная микроскопия

Спан 80 – сорбитан моноолеат

ТБАБ – тетрабутиламмония бромид

ТГА – термогравиметрический анализ

ТПАБ – тетрапропиламмония бромид

ТПАОН – тетрапропиламмония гидроксид

ТТИП/ $Ti(OiPr)_4$ – тетраизопропоксид титана

ТЭГДМА – триэтиленгликольдиметакрилат

т.е – то есть

т.н. – так называемый

усл. ед. – условные единицы

ЦТАБ – цетилтриметиламмония бромид

ЭГДМА – этиленгликольдиметакрилат

ЭП – эмульсионная полимеризация

ЭТЭ – 2-этоксиэтанол

Су 5 – флуоресцентный краситель на основе соли индолия

Су 5.5 – флуоресцентный краситель на основе бензо[e]индолиевой соли

M_w – средневесовая молекулярная масса

M_n – среднечисловая молекулярная масса

-g- – полимер, привитый на частицу

δ – параметр растворимости

δ_d – вклад энергии дисперсионных взаимодействий

δ_p – вклад энергии диполь-дипольных взаимодействий

δ_h – вклад энергии, связанный с образованием водородных связей

ϵ – диэлектрическая постоянная среды

σ – среднеквадратичное отклонение

Список литературы

1. Microspheres Market Analysis By Type (Hollow, Solid), By Material (Glass, Polymer, Ceramic, Fly ash, Metallic) By Application (Construction Composites, Paints & Coatings, Healthcare, Cosmetics, Oil & Gas, Automotive) And Segment Forecasts, 2018 - 2025 [Эл. Режим доступа: <https://www.adroitmarketresearch.com/industry-reports/microspheres-market>. – 2016. 80 с.
2. Liu, B., Wang, D. High-throughput transformation of colloidal polymer spheres to discs simply via magnetic stirring of their dispersions // *Langmuir*. – 2012. – Т. 28. – № 15. – С. 6436–6440.
3. Hosseinzadeh, S., Saadat, Y. Preparation of “hard-soft” Janus polymeric particles via seeded dispersion polymerization in the presence of n-paraffin droplets // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*. – 2015. – Т. 5. – № 44. – С. 35325–35337.
4. Shum, H.C., Abate, A.R., Lee, D., Studart, A.R., Wang, B., Chen, C.H., Thiele, J., Shah, R.K., Krummel, A., Weitz, D.A. Droplet microfluidics for fabrication of non-spherical particles // *Macromol. Rapid Commun.* – 2010. – Т. 31. – № 2. – С. 108–118.
5. Stuart, M.A.C., Huck, W.T.S., Genzer, J., Müller, M., Ober, C., Stamm, M., Sukhorukov, G.B., Szleifer, I., Tsukruk, V. V., Urban, M., Winnik, F., Zauscher, S., Luzinov, I., Minko, S. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials // *Nat. Mater.* Nature Publishing Group. – 2010. – Т. 9. – № 2. – С. 101–113.
6. Fialkowski, M., Bitner, A., Grzybowski, B.A. Self-assembly of polymeric microspheres of complex internal structures // *Nat. Mater.* – 2005. – Т. 4. – № 1. – С. 93–97.
7. Гришин, Д.Ф., Гришин, И.Д. Современные методы контролируемой радикальной полимеризации для получения новых материалов с заданными свойствами // *Электронное Учебное Пособие*. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет. – 2010. 49 с.
8. Sankova, N., Shalaev, P., Semeykina, V., Dolgushin, S., Odintsova, E., Parkhomchuk, E. Spectrally encoded microspheres for immunofluorescence analysis // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2021. – Т. 138. – № 8. – С. e49890.
9. Horan, P.K., Wheelless, L.L. Quantitative Single Cell Analysis and Sorting // *Sci. New Ser.* – 1977. – Т. 198. – № 4314. – С. 149–157.
10. Inglis, H., Norris, P., Danesh, A. Techniques for the analysis of extracellular vesicles using flow cytometry // *J. Vis. Exp.* – 2015. – Т. 2015. – № 97.
11. Moncunill, G., Campo, J.J., Dobaño, C. Quantification of Multiple Cytokines and Chemokines Using Cytometric Bead Arrays // *Methods in Molecular Biology*. – 2014. –

- T. 1172. – C. 65–86.
12. Kitidee, K., Nangola, S., Hadpech, S., Laopajon, W., Kasinrerak, W., Tayapiwatana, C. A drug discovery platform: A simplified immunoassay for analyzing HIV protease activity // *J. Virol. Methods.* – 2012. – Т. 186. – № 1–2. – С. 21–29.
 13. Jokerst, J. V., Chen, Z., Xu, L., Nolley, R., Chang, E., Mitchell, B., Brooks, J.D., Gambhir, S.S., Kumar-Sinha, C. A magnetic bead-based sensor for the quantification of multiple prostate cancer biomarkers // *PLoS One.* – 2015. – Т. 10. – № 9. – С. 1–15.
 14. Aytur, T., Foley, J., Anwar, M., Boser, B., Harris, E., Beatty, P.R. A novel magnetic bead bioassay platform using a microchip-based sensor for infectious disease diagnosis // *J. Immunol. Methods.* – 2006. – Т. 314. – № 1–2. – С. 21–29.
 15. Aira, C., Ruiz, T., Dixon, L., Blome, S., Rueda, P., Sastre, P. Bead-Based Multiplex Assay for the Simultaneous Detection of Antibodies to African Swine Fever Virus and Classical Swine Fever Virus // *Front. Vet. Sci.* – 2019. – Т. 6. – № 306. – С. 1–10.
 16. Adamcova, M., Šimko, F. Multiplex biomarker approach to cardiovascular diseases perspective // *Acta Pharmacol. Sin.* – 2018. – Т. 39. – № 7. – С. 1068–1072.
 17. Falconnet, D., She, J., Tornay, R., Leimgruber, E., Bernasconi, D., Lagopoulos, L., Renaud, P., Demierre, N., Van Den Bogaard, P. Rapid, sensitive and real-time multiplexing platform for the analysis of protein and nucleic-acid biomarkers // *Anal. Chem.* – 2015. – Т. 87. – № 3. – С. 1582–1589.
 18. Nguyen, H.Q., Baxter, B.C., Brower, K., Diaz-Botia, C.A., DeRisi, J.L., Fordyce, P.M., Thorn, K.S. Programmable Microfluidic Synthesis of Over One Thousand Uniquely Identifiable Spectral Codes // *Adv. Opt. Mater.* – 2017. – Т. 5. – № 3. – С. 1–6.
 19. Zhou, J., Yang, Y., Zhang, C. Toward Biocompatible Semiconductor Quantum Dots: From Biosynthesis and Bioconjugation to Biomedical Application // *Chem. Rev.* – 2015. – Т. 115. – № 21. – С. 11669–11717.
 20. Stockert, J.C., Blazquez-Castro, A. *Fluorescence Microscopy in Life Sciences* // *Fluorescence Microscopy in Life Sciences.* Bentham Science Publishers. – 2017. 749 с.
 21. Генералова, А.Н. Мультифункциональные полимерсодержащие дисперсные микро- и наноструктуры для биотехнологии и биомедицины: дис. ... д-ра. хим. наук:03.01.06/Генералова Алла Николаевна. – М. – 2019. 247 с.
 22. Sarma, D., Carl, P., Climent, E., Schneider, R.J., Rurack, K. Multifunctional Polystyrene Core/Silica Shell Microparticles with Antifouling Properties for Bead-Based Multiplexed and Quantitative Analysis // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2019. – Т. 11. – № 1. – С. 1321–1334.
 23. Delafresnaye, L., Hooker, J.P., Schmitt, C.W., Barner, L., Barner-Kowollik, C.

- Chemiluminescent Read-Out of Degradable Fluorescent Polymer Particles // *Macromolecules*. – 2020. – T. 53. – № 14. – C. 5826–5832.
24. Yang, C., Shao, Q., He, J., Jiang, B. Preparation of monodisperse magnetic polymer microspheres by swelling and thermolysis technique // *Langmuir*. – 2010. – T. 26. – № 7. – C. 5179–5183.
 25. Kawaguchi, S., Ito, K. Dispersion polymerization // *Adv. Polym. Sci.* – 2005. – T. 175. – C. 299–328.
 26. Waterhouse, G.I.N., Waterland, M.R. Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization // *Polyhedron*. – 2007. – T. 26. – № 2. – C. 356–368.
 27. Parkhomchuk, E. V, Semeykina, V.S., Sashkina, K.A., Okunev, A.G., Lysikov, A.I., Parmon, V.N. Synthesis of Polystyrene Beads for Hard-Templating of Three-Dimensionally Ordered Macroporosity and Hierarchical Texture of Adsorbents and Catalysts // *Top. Catal.* – 2017. – T. 60. – № 1–2. – C. 178–189.
 28. Parkhomchuk, E. V, Sashkina, K., Rudina, N., Kulikovskaya, N., Parmon, V.N. Template synthesis of 3-D structured macroporous oxides and hierarchical zeolites. // *Katal. v Promyshlennosti*. – 2012. – T. 5. – № 4. – C. 23–32.
 29. Manaenkov, O. V., Ratkevich, E.A., Kislitsa, O. V., Lawson, B., Morgan, D.G., Stepacheva, A.A., Matveeva, V.G., Sulman, M.G., Sulman, E.M., Bronstein, L.M. Magnetically recoverable catalysts for the conversion of inulin to mannitol // *Energy*. – 2018. – T. 154. – C. 1–6.
 30. Derevschikov, V., Semeykina, V., Bitar, J., Parkhomchuk, E., Okunev, A. Template technique for synthesis of CaO-based sorbents with designed macroporous structure // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2017. – T. 238. – C. 56–61.
 31. Wu, G., Zhao, L., Liang, H., Yan, Y., Tan, H. Janus hollow polymeric hairy microspheres as efficient adsorbents and catalyst scaffolds // *Mater. Chem. Front.* – 2019. – T. 3. – № 5. – C. 922–930.
 32. Collins, G., Armstrong, E., McNulty, D., O'Hanlon, S., Geaney, H., O'Dwyer, C. 2D and 3D photonic crystal materials for photocatalysis and electrochemical energy storage and conversion // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2016. – T. 17. – № 1. – C. 563–582.
 33. Zhao, B., Hamidinejad, M., Wang, S., Bai, P., Che, R., Zhang, R., Park, C.B. Advances in electromagnetic shielding properties of composite foams // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – T. 9. – № 14. – C. 8896–8949.
 34. Shahzad, F., Lee, S.H., Hong, S.M., Koo, C.M. Segregated reduced graphene oxide polymer composite as a high performance electromagnetic interference shield // *Res.*

- Chem. Intermed. – 2018. – T. 44. – № 8. – C. 4707–4719.
35. Cha, C., Oh, J., Kim, K., Qiu, Y., Joh, M., Shin, S.R., Wang, X., Camci-Unal, G., Wan, K.T., Liao, R., Khademhosseini, A. Microfluidics-assisted fabrication of gelatin-silica core-shell microgels for injectable tissue constructs // *Biomacromolecules*. – 2014. – T. 15. – № 1. – C. 283–290.
 36. Sun, M.-H., Huang, S.-Z., Chen, L.-H., Li, Y., Yang, X.-Y., Yuan, Z.-Y., Su, B.-L. Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine // *Chem. Soc. Rev.* – 2016. – T. 45. – № 12. – C. 3479–3563.
 37. Hajkova, P., Spatenka, P., Horsky, J., Horska, I., Kolouch, A. Photocatalytic effect of TiO₂ films on viruses and bacteria // *Plasma Process. Polym.* – 2007. – T. 4. – № SUPPL.1. – C. 397–401.
 38. Schroden, R.C., Al-Daous, M., Blanford, C.F., Stein, A. Optical properties of inverse opal photonic crystals // *Chem. Mater.* – 2002. – T. 14. – № 8. – C. 3305–3315.
 39. Hatton, B., Mishchenko, L., Davis, S., Sandhage, K.H., Aizenberg, J. Assembly of large-area, highly ordered, crack-free inverse opal films. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2010. – T. 107. – № 23. – C. 10354–10359.
 40. Chen, J.I.L., Von Freymann, G., Kitaev, V., Ozin, G.A. Effect of disorder on the optically amplified photocatalytic efficiency of titania inverse opals // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – T. 129. – № 5. – C. 1196–1202.
 41. Wijnhoven, J.E.G.J., Bechger, L., Vos, W.L. Fabrication and characterization of large macroporous photonic crystals in titania // *Chem. Mater.* – 2001. – T. 13. – № 12. – C. 4486–4499.
 42. Holland, B.T., Blanford, C.F., Do, T., Stein, A. Synthesis of highly ordered, three-dimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites // *Chem. Mater.* – 1999. – T. 11. – № 3. – C. 795–805.
 43. Hu, Z., Xu, L., Wang, L., Huang, Y., Xu, L., Chen, J. One-step fabrication of N-doped TiO₂ inverse opal films with visible light photocatalytic activity // *Catal. Commun.* Elsevier B.V. – 2013. – T. 40. – C. 106–110.
 44. Li, Y., Piret, F., Léonard, T., Su, B.L. Rutile TiO₂ inverse opal with photonic bandgap in the UV-visible range // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – T. 348. – № 1. – C. 280–288.
 45. Cai, Z., Teng, J., Xiong, Z., Li, Y., Li, Q., Lu, X., Zhao, X.S. Fabrication of TiO₂ binary inverse opals without overlayers via the sandwich-vacuum infiltration of precursor // *Langmuir*. – 2011. – T. 27. – № 8. – C. 5157–5164.
 46. Huang, C., Kobayashi, H., Moritaka, M., Okubo, M. Hollow particles are produced by the

- burying of sulfate end-groups inside particles prepared by emulsion polymerization of styrene with potassium persulfate as initiator in the absence/presence of a nonionic emulsifier // *Polym. Chem.* – 2017. – Т. 8. – № 45. – С. 6972–6980.
47. Choi, H., Antoniou, M.G., Pelaez, M., De La Cruz, A.A., Shoemaker, J.A., Dionysiou, D.D. Mesoporous nitrogen-doped TiO₂ for the photocatalytic destruction of the cyanobacterial toxin microcystin-LR under visible light irradiation // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – Т. 41. – № 21. – С. 7530–7535.
 48. Sakthivel, S., Kisch, H. Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2003. – Т. 42. – № 40. – С. 4908–4911.
 49. Taziwa, R., Meyer, E. Carbon Doped Nano-Crystalline TiO₂ Photo-Active Thin Film for Solid State Photochemical Solar Cells // *Adv. Nanoparticle.* – 2014. – Т. 3. – № May. – С. 54–63.
 50. Quan, L.N., Jang, Y.H., Stoerzinger, K. a, May, K.J., Jang, Y.J., Kochuveedu, S.T., Shao-Horn, Y., Kim, D.H. Soft-template-carbonization route to highly textured mesoporous carbon-TiO₂ inverse opals for efficient photocatalytic and photoelectrochemical applications. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Т. 16. – № 19. – С. 9023–9030.
 51. Lee, S., Lee, Y., Kim, D.H., Moon, J.H. Carbon-deposited TiO₂ 3D inverse opal photocatalysts: Visible-light photocatalytic activity and enhanced activity in a viscous solution // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2013. – Т. 5. – № 23. – С. 12526–12532.
 52. Lu, Y., Hirohashi, M., Sato, K. Thermoelectric Properties of Non-Stoichiometric Titanium Dioxide TiO_{2-x} Fabricated by Reduction Treatment Using Carbon Powder // *Mater. Trans.* – 2006. – Т. 47. – № 6. – С. 1449–1452.
 53. Zhang, J., Wu, Y., Xing, M., Leghari, S.A.K., Sajjad, S. Development of modified N doped TiO₂ photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides // *Energy Environ. Sci.* – 2010. – Т. 3. – № 6. – С. 715.
 54. *Colloids and Colloid Assemblies.* 1-е изд. / под ред. Caruso F. Wiley-VCH Verlag. – 2006. 621 с.
 55. Slomkowski, S., Alemán, J. V., Gilbert, R.G., Hess, M., Horie, K., Jones, R.G., Kubisa, P., Meisel, I., Mormann, W., Penczek, S., Stepto, R.F.T. Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011) // *Pure Appl. Chem.* – 2011. – Т. 83. – № 12. – С. 2229–2259.
 56. Okubo, M., Shiozaki, M., Tsujihiro, M., Tsukuda, Y. Preparation of micron-size monodisperse polymer particles by seeded polymerization utilizing the dynamic monomer swelling method // *Colloid Polym. Sci.* – 1991. – Т. 269. – № 3. – С. 222–226.
 57. Розенберг, Б.А. Микрофазовое разделение в отверждающихся многокомпонентных

- полимер - олигомерных системах // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2001. – Т. XLV. – № 5–6. – С. 23–31.
58. Barrett, K.E.J. Dispersion polymerisation in organic media // Br. Polym. J. – 1973. – Т. 5. – № 4. – С. 259–271.
 59. Барретт, К.Е.Д. Дисперсионная полимеризация в органических средах. Пер. с англ. Л. Химия. – 1979. 338 с.
 60. Lok, K.P., Ober, C.K. Particle Size Control in Dispersion Polymerization of Polystyrene // Can. J. Chem. – 1985. – Т. 63. – № 1. – С. 209–216.
 61. Tseng, C.M., Lu, Y.Y., El-Aasser, M.S., Vanderhoff, J.W. Comment on the paper «uniform polymer particles by dispersion polymerization in alcohol» // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. – 1990. – Т. 28. – № 9. – С. 2569–2574.
 62. Almog, Y., Reich, S., Levy, M. Monodisperse polymeric spheres in the micron size range by a single step process // Br. Polym. J. – 1982. – Т. 14. – № 4. – С. 131–136.
 63. Paine, A.J., Luymes, W., McNulty, J. Dispersion Polymerization of Styrene in Polar Solvents. 6. Influence of Reaction Parameters on Particle Size and Molecular Weight in Poly(N-vinylpyrrolidone)-Stabilized Reactions // Macromolecules. – 1990. – Т. 23. – № 12. – С. 3104–3109.
 64. Cheng, C.M., Micale, F.J., Vanderhoff, J.W., El-Aasser, M.S. Synthesis and characterization of monodisperse porous polymer particles // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. – 1992. – Т. 30. – № 2. – С. 235–244.
 65. Gokmen, M.T., Du Prez, F.E. Porous polymer particles - A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications // Prog. Polym. Sci. Elsevier Ltd. – 2012. – Т. 37. – № 3. – С. 365–405.
 66. Minami, H., Yoshida, K., Okubo, M. Preparation of polystyrene particles by dispersion polymerization in an ionic liquid // Macromol. Rapid Commun. – 2008. – Т. 29. – № 7. – С. 567–572.
 67. Sáenz, J.M., Asua, J.M. Dispersion polymerization in polar solvents // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. – 1995. – Т. 33. – № 9. – С. 1511–1521.
 68. Ugelstad, J., Mørk, P.C., Kaggerud, K.H., Ellingsen, T., Berge, A. Swelling of oligomer-polymer particles. New methods of preparation // Adv. Colloid Interface Sci. – 1980. – Т. 13. – № 1–2. – С. 101–140.
 69. Okubo, M., Shiozaki, M. Production of micron- size monodisperse polymer particles by seeded polymerization utilizing dynamic swelling method with cooling process // Polym. Int. – 1993.
 70. Pham, X.H., Kyeong, S., Jang, J., Kim, H.M., Kim, J., Jung, S., Lee, Y.S., Jun, B.H.,

- Chung, W.J. Facile Method for Preparation of Silica Coated Monodisperse Superparamagnetic Microspheres // *J. Nanomater.* – 2016. – Т. 2016. – С. 34–39.
71. Morgen, T.O., Krumova, M., Luttkhedde, H., Mecking, S. Free-Radical Dispersion Polymerization of Ethylene with Laponite to Polyethylene-Clay Nanocomposite Particles // *Macromolecules.* – 2018. – Т. 51. – № 11. – С. 4118–4128.
72. Кухтевич, И.В., Посмитная, Я.С., Белоусов, К.И., Букатин, А.С., Евстапов, А.А. Принципы, технологии и устройства «капельной» микрофлюидики. Ч. 1 (обзор) // *Научное приборостроение.* – 2015. – Т. 25. – № 3. – С. 65–85.
73. Houser, B. Bio-rad's Bio-Plex® suspension array system, xMAP technology overview // *Archives of Physiology and Biochemistry.* – 2012. – Т. 118. – № 4. – С. 192–196.
74. Tudorache, M., Tencaliec, A., Bala, C. Magnetic beads-based immunoassay as a sensitive alternative for atrazine analysis // *Talanta.* – 2008. – Т. 77. – № 2. – С. 839–843.
75. Philippova, O., Varabanova, A., Molchanov, V., Khokhlov, A. Magnetic polymer beads : Recent trends and developments in synthetic design and applications // *Eur. Polym. J.* Elsevier Ltd. – 2011. – Т. 47. – № 4. – С. 542–559.
76. Гервальд, А.Ю., Грицкова, И.А., Прокопов, Н.И. Синтез магнитосодержащих полимерных микросфер // *Успехи химии.* – 2010. – Т. 79. – № 3. – С. 249–260.
77. Berge, A., Ellingsen, T., Helgee, O., Ugelstad, J. Magnetic polymer particles and process for the preparation thereof: US4654267A // *US Patent 4,654,267. US.* – 1987.
78. Liu, Z.L., Yang, X.B., Yao, K.L., Du, G.H., Liu, Z.S. Preparation and characterization of magnetic P(St-co-MAA-co-AM) microspheres // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2006. – Т. 302. – № 2. – С. 529–535.
79. Bonham, J.A., Faers, M.A., Van Duijneveldt, J.S. Non-aqueous microgel particles: synthesis, properties and applications // *Soft Matter.* – 2014. – Т. 10. – № 47. – С. 9384–9398.
80. Буряков, А.Н. Синтез магнитовосприимчивых полимерных дисперсий биомедицинского назначения: дис. ... канд. хим. наук:02.00.06/Буряков, Андрей Николаевич. – М. – 2000. 126 с.
81. Мищенко, К., Равдель, А.А. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия. – 1974. – С. 200.
82. Churaev, N. V., Derjaguin, B. V. Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films // *J. Colloid Interface Sci.* – 1985. – Т. 103. – № 2. – С. 542–553.
83. Daswani, P., van Herk, A. Hetero-coagulation. In: Kobayashi S., Müllen K. (eds) *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials.* // *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials /* под ред. Springer. Berlin, Heidelberg. – 2015. 917–923 с.

84. Suri, S., Ruan, G., Winter, J., Schmidt, C.E. Microparticles and Nanoparticles // *Biomaterials Science: An Introduction to Materials: Third Edition*. – 2013. 360–388 с.
85. Oliveira, R. Understanding adhesion: A means for preventing fouling // *Exp. Therm. Fluid Sci.* – 1997. – Т. 14. – № 4. – С. 316–322.
86. James, R.O., Homola, A., Healy, T.W. Heterocoagulation of amphoteric latex colloids // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*. – 1977. – Т. 73. – С. 1436–1445.
87. Feeney, P.J., Napper, D.H., Gilbert, R.G. Coagulative Nucleation and Particle Size Distributions in Emulsion Polymerization // *Macromolecules*. – 1984. – Т. 17. – № 12. – С. 2520–2529.
88. Ryde, N., Matijević, E. Kinetics of heterocoagulation. Part 4. - Evaluation of absolute coagulation rate constants using a classical light scattering technique // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1994. – Т. 90. – № 1. – С. 167–171.
89. Лысенко, Е.А., Ефимова, А.А., Чернов, И.В., Литманович, Е.А. Методические разработки к практическим работам по растворам полимеров / под ред. Проф. Ч.-кор., Шибаева В.П. Москва: Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова. – 2011. – № часть 1. 34 с.
90. Napper, D.H. Steric stabilization // *J. Colloid Interface Sci.* – 1977. – Т. 58. – № 2. – С. 390–407.
91. Perelstein, O.E., Ivanov, V.A., Möller, M., Potemkin, I.I. Designed AB copolymers as efficient stabilizers of colloidal particles // *Macromolecules*. – 2010. – Т. 43. – № 12. – С. 5442–5449.
92. Zhulina, E.B., Borisov, O. V., Priamitsyn, V.A. Theory of steric stabilization of colloid dispersions by grafted polymers // *J. Colloid Interface Sci.* – 1990. – Т. 137. – № 2. – С. 495–511.
93. Bevan, M.A., Prieve, D.C. Forces and hydrodynamic interactions between polystyrene surfaces with adsorbed PEO-PPO-PEO // *Langmuir*. – 2000. – Т. 16. – № 24. – С. 9274–9261.
94. Walbridge, D.J. Polymerization in Non-aqueous Dispersions // *Compr. Polym. Sci. Suppl.* – 1996. – Т. 15. – С. 243–260.
95. Zhang, C., Guo, Y., Priestley, R.D. Glass transition temperature of polymer nanoparticles under soft and hard confinement // *Macromolecules*. – 2011. – Т. 44. – № 10. – С. 4001–4006.
96. Rieger, J. The glass transition temperature of polystyrene. Results of a round robin test // *J. Therm. Anal.* – 1996. – Т. 46. – № 3–4. – С. 965–972.

97. Perez-de-Eulate, N.G., Di Lisio, V., Cangialos, D. Glass transition and molecular dynamics in polystyrene nanospheres by fast scanning calorimetry // *ACS Macro Lett.* – 2017. – T. 6. – № 8. – C. 859–863.
98. Li, Y., Lin, D., Xu, J., Zhou, X., Zuo, B., Tsui, O.K.C., Zhang, W., Wang, X. Glass transition temperature of single-chain polystyrene particles end-grafted to oxide-coated silicon // *J. Chem. Phys.* – 2020. – T. 152. – № 6. – C. 064904-1–9.
99. Zaporojtchenko, V., Strunskus, T., Erichsen, J., Faupel, F. Embedding of noble metal nanoclusters into polymers as a potential probe of the surface glass transition // *Macromolecules.* – 2001. – T. 34. – № 5. – C. 1125–1127.
100. Bansal, A., Asthagiri, D., Cox, K.R., Chapman, W.G. Structure and thermodynamics of a mixture of patchy and spherical colloids: A multi-body association theory with complete reference fluid information // *J. Chem. Phys.* – 2016. – T. 145. – № 7. – C. 074904-1–10.
101. Maroto, J.A., de las Nieves, F.J. Optimization of the heterocoagulation process of polymer colloids with different particle size // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 1995. – T. 96. – № 1–2. – C. 121–133.
102. Okubo, M., He, Y., Ichikawa, K. Analysis of "stepwise" heterocoagulation process of small cationic polymer particles onto large anionic polymer particles using dynamic light scattering // *Colloid Polym. Sci.* – 1991. – T. 269. – № 2. – C. 125–130.
103. Minami, H., Mizuta, Y., Suzuki, T. Preparation of raspberry-like polymer particles by a heterocoagulation technique utilizing hydrogen bonding interactions between steric stabilizers // *Langmuir.* – 2013. – T. 29. – № 2. – C. 554–560.
104. Cao, H., Zhang, L., Wu, L., Kong, X.Z. Characterization of Heterocoagulation with Oppositely Charged Polymer Colloid Particles through Online Tracking of Light Transmittance // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – T. 8. – № 42. – C. 29136–29147.
105. Bao, Y., Li, Q., Xue, P., Huang, J., Wang, J., Guo, W., Wu, C. Tailoring the morphology of raspberry-like carbon black/polystyrene composite microspheres for fabricating superhydrophobic surface // *Mater. Res. Bull. Elsevier Ltd.* – 2011. – T. 46. – № 5. – C. 779–785.
106. Wang, L., Song, L., Chao, Z., Chen, P., Nie, W., Zhou, Y. Role of surface functionality on the formation of raspberry-like polymer/silica composite particles: Weak acid-base interaction and steric effect // *Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V.* – 2015. – T. 342. – C. 92–100.
107. Masalov, V.M., Sukhinina, N.S., Kudrenko, E.A., Emelchenko, G.A. Mechanism of formation and nanostructure of Stöber silica particles // *Nanotechnology.* – 2011. – T. 22. – № 27. – C. 275718 (9).

108. Yasuda, M., Seki, H., Yokoyama, H., Ogino, H., Ishimi, K., Ishikawa, H. Simulation of a particle formation stage in the dispersion polymerization of styrene // *Macromolecules*. – 2001. – Т. 34. – № 10. – С. 3261–3270.
109. Mahjub, A. Monte Carlo simulation of the dispersion polymerization of styrene // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*. – 2016. – Т. 6. – № 54. – С. 48973–48984.
110. Paine, A.J. Dispersion Polymerization of Styrene in Polar Solvents. 7. A Simple Mechanistic Model to Predict Particle Size // *Macromolecules*. – 1990. – Т. 23. – № 12. – С. 3109–3117.
111. Чернышев, А.В. Исследование кинетики дисперсионной полимеризации на сканирующем проточном цитометре. Реакционный эффект автоускорения: дис.... канд. физ.-мат. наук:01.04.17/Чернышев, Андрей Витальевич. Новосибирск. – 1997. 79 с.
112. Li, L., Wu, L., Bu, Z., Gong, C., Li, B.G., Hungenberg, K.D. Graft Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile in the Presence of Poly(propylene glycol): Kinetics and Modeling // *Macromol. React. Eng.* – 2012. – Т. 6. – № 9–10. – С. 365–383.
113. Sáenz, J.M., Asua, J.M. Mathematical modeling of dispersion copolymerization // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 1999. – Т. 153. – № 1–3. – С. 61–74.
114. Costa, L.I., Storti, G. Kinetic Modeling of Precipitation and Dispersion Polymerizations // *Advances in Polymer Science*. – 2017. – Т. 281. – С. 45–77.
115. Araújo, P.H.H., Pinto, J.C. Mathematical modeling of dispersion polymerizations study of the styrene polymerization in ethanol // *Brazilian J. Chem. Eng.* – 2000. – Т. 17. – № 4. – С. 383–393.
116. Yamada, Y., Sakamoto, T., Gu, S., Konno, M. Soap-free synthesis for producing highly monodisperse, micrometer-sized polystyrene particles up to 6 μm // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – Т. 281. – № 1. – С. 249–252.
117. Klein, S.M., Manoharan, V.N., Pine, D.J., Lange, F.F. Preparation of monodisperse PMMA microspheres in nonpolar solvents by dispersion polymerization with a macromonomeric stabilizer // *Colloid Polym. Sci.* – 2003. – Т. 282. – № 1. – С. 7–13.
118. Shen, S., Sudol, E.D., El-Aasser, M.S. Control of particle size in dispersion polymerization of methyl methacrylate // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 1993. – Т. 31. – № 6. – С. 1393–1402.
119. Cho, Y.S., Yi, G.R., Kim, S.H., Pine, D.J., Yang, S.M. Colloidal clusters of microspheres from water-in-oil emulsions // *Chem. Mater.* – 2005. – Т. 17. – № 20. – С. 5006–5013.
120. Zhai, S., Sun, H., Qiu, B., Zou, H. Deformation of raspberry-like polymer composite particles by colloidal fusion // *Mater. Adv.* – 2020. – Т. 1. – № 2. – С. 197–205.

121. Gong, Z., Hueckel, T., Yi, G.R., Sacanna, S. Patchy particles made by colloidal fusion // *Nature*. – 2017. – Т. 550. – № 7675. – С. 234–238.
122. Sacanna, S., Korpics, M., Rodriguez, K., Colón-Meléndez, L., Kim, S.H., Pine, D.J., Yi, G.R. Shaping colloids for self-assembly // *Nat. Commun.* – 2013. – Т. 4. – № 1688. – С. 1–6.
123. Thomson, B., Rudin, A., Lajoie, G. Dispersion copolymerization of styrene and divinylbenzene. II. Effect of crosslinker on particle morphology // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1996. – Т. 59. – № 13. – С. 2009–2028.
124. Okubo, M., Fujibayashi, T., Yamada, M., Minami, H. Micron-sized, monodisperse, snowman/confetti-shaped polymer particles by seeded dispersion polymerization // *Colloid Polym. Sci.* – 2005. – Т. 283. – № 9. – С. 1041–1045.
125. Takahashi, Y., Kano, M., Yanagisawa, N., Kondo, Y. Preparation of hollow polystyrene particles and microcapsules by radical polymerization of janus droplets consisting of hydrocarbon and fluorocarbon oils // *J. Vis. Exp.* – 2018. – Т. 2018. – № 131. – С. e56922-1–4.
126. Fujibayashi, T., Okubo, M. Preparation and thermodynamic stability of micron-sized, monodisperse composite polymer particles of disc-like shapes by seeded dispersion polymerization // *Langmuir*. – 2007. – Т. 23. – № 15. – С. 7958–7962.
127. Прокопов, Н.И., Грицкова, И.А., Гервальд, А.Ю., Балашов, М.С. Композиционные полимерные суспензии со сложной морфологией частиц // *Российский технологический журнал*. – 2017. – Т. 5. – № 3. – С. 74–105.
128. Межиковский, С.М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров: термодинамика, кинетика, структура. Москва: Наука. – 1998. 233 с.
129. Peng, B., Imhof, A. Surface morphology control of cross-linked polymer particles via dispersion polymerization // *Soft Matter*. Royal Society of Chemistry. – 2015. – Т. 11. – № 18. – С. 3589–3598.
130. Liu, Y., Liu, W., Ma, Y., Liu, L., Yang, W. Direct one-pot synthesis of chemically anisotropic particles with tunable morphology, dimensions, and surface roughness // *Langmuir*. – 2015. – Т. 31. – № 3. – С. 925–936.
131. Zhang, Q., Zeng, R., Zhang, Y., Chen, Y., Zhang, L., Tan, J. Two polymersome evolution pathways in one polymerization-induced self-assembly (PISA) system // *Macromolecules*. – 2020. – Т. 53. – № 20. – С. 8982–8991.
132. Liu, C., Hong, C.Y., Pan, C.Y. Polymerization techniques in polymerization-induced self-assembly (PISA) // *Polym. Chem.* – 2020. – Т. 11. – № 22. – С. 3673–3689.
133. Yabu, H. Self-organized precipitation: An emerging method for preparation of unique

- polymer particles // *Polymer Journal*. – 2013. – T. 45. – № 3. – С. 261–268.
134. Hou, W.-H., Lloyd, T.B. A new technique for preparing monodisperse polymer particles // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1992. – T. 45. – № 10. – С. 1783–1788.
 135. Hou, W., Lobuglio, T.M. A new technique for preparing monodisperse polymer particles. II. Phase separation mechanisms // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1994. – T. 54. – № 9. – С. 1363–1369.
 136. Chen, C.W., Chen, C.Y. Preparation of monodisperse polystyrene microspheres: Effect of reaction parameters on particle formation, and optical performances of its diffusive agent application // *Colloid Polym. Sci.* – 2009. – T. 287. – № 12. – С. 1377–1389.
 137. Park, M., Kim, Y. Preparation of Monodisperse Poly(Acrylic acid) with a Water-Soluble Initiator by Solution Polymerization in Aqueous Phase // *Elastomers Compos.* – 2014. – T. 49. – № 3. – С. 232–238.
 138. Brandrup, J., Immergut, E., Grulke, E. *Polymer Handbook // Fourth Edition*. USA: A Wiley-Interscience Publication. – 1999. 2366 c.
 139. Tuncel, A., Tuncel, M., Salih, B. Electron microscopic observation of uniform macroporous particles. I. Effect of seed latex type and diluent // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1999. – T. 71. – № 14. – С. 2271–2290.
 140. Lee, J.H., Gomez, I.J., Sitterle, V.B., Meredith, J.C. Dye-labeled polystyrene latex microspheres prepared via a combined swelling-diffusion technique // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – T. 363. – № 1. – С. 137–144.
 141. Park, J., An, K., Hwang, Y., Park, J.E.G., Noh, H.J., Kim, J.Y., Park, J.H., Hwang, N.M., Hyeon, T. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals // *Nat. Mater.* – 2004. – T. 3. – № 12. – С. 891–895.
 142. Kvasnov, B.A., Shalaev, P., Dolgushin, S.A., Semeykina, V.S., Sankova, N. Measurement of the size and zeta potential of polymer microspheres using dynamic light scattering and electrophoretic light scattering methods: Effect of viscosity of dispersion media // *Proceedings of the 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus 2019*. – 2019. – С. 2290–2294.
 143. Wada, K. Labelme: Image Polygonal Annotation with Python. 2016. Available online: <https://github.com/wkentaro/labelme> (accessed on 9 July 2021) [Электронный ресурс].
 144. Okunev, A.G., Mashukov, M.Y., Nartova, A. V., Matveev, A. V. Nanoparticle recognition on scanning probe microscopy images using computer vision and deep learning // *Nanomaterials*. – 2020. – T. 10. – № 7. – С. 1–16.
 145. Okunev, A.G., Yu Mashukov, M., Sankova, N.N., Nartova, A. V, Matveev, A. V. Artificial intelligence for imaging data analysis in materials science: microscopy and

- behind // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. – 2021. – Т. 1155. – № 1. – С. 012–015.
146. Шалаев, П.В., Бондина, Е.В., Санькова, Н.Н., Пархомчук, Е.В., Долгушин, С.А. Синтез и экспериментальное исследование жидких дисперсий магнитных флуоресцентных полистирольных микросфер // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2021. – Т. 23. – № 1. – С. 108–121.
147. Паукштис, Е.А. Инфракрасная спектроскопия для гетерогенного кислотно-основного катализа. Новосибирск: Наука. – 1992. 255 с.
148. De La Vega, J.C., Elischer, P., Schneider, T., Häfeli, U.O. Uniform polymer microspheres: Monodispersity criteria, methods of formation and applications // Nanomedicine. – 2013. – Т. 8. – № 2. – С. 265–285.
149. Liu, B., Wang, Y., Zhang, M., Zhang, H. Initiator systems effect on particle coagulation and particle size distribution in one-step emulsion polymerization of styrene // Polymers (Basel). – 2016. – Т. 8. – № 2. – С. 1–14.
150. Liu, B., Zhang, M., Wu, G., Zhang, H. Synthesis of large-scale, monodisperse latex particles via one-step emulsion polymerization through in situ charge neutralization // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. – 2016. – Т. 500. – С. 127–136.
151. Paine, A.J., McNulty, J. A comment on the paper “uniform polymer particles by dispersion polymerization in alcohol,” by C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff [J. polym. sci. polym. chem. Ed. 24, 2995 (1986)] // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. – 1990. – Т. 28. – № 9. – С. 2569–2574.
152. Paine, A.J., Shivers, R.R. Non-equilibrium particle morphology in dispersion-polymerized polystyrene // Can. J. Chem. – 1995. – Т. 73. – С. 1747–1756.
153. Albuszis, M., Roth, P.J., Pauer, W., Moritz, H.U. Two in one: Use of azide functionality for controlled photo-crosslinking and click-modification of polymer microspheres // Polym. Chem. – 2016. – Т. 7. – № 34. – С. 5414–5425.
154. Liang, Y., Abdelrahman, A.I., Baranov, V., Winnik, M.A. The synthesis and characterization of lanthanide-encoded poly(styrene-co-methacrylic acid) microspheres // Polymer (Guildf). – 2011. – Т. 52. – № 22. – С. 5040–5052.
155. Kim, J.W., Lee, C.H., Jun, J.B., Suh, K. Do. Monodisperse micron-sized crosslinked polystyrene particles. VII. Importance of monomer-diffusible surface characteristics of growing particles // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. – 2001. – Т. 194. – № 1–3. – С. 57–64.
156. Lei, J., Zhou, G. Polystyrene microbeads by dispersion polymerization: Effect of solvent on particle morphology // Int. J. Polym. Sci. – 2014. – Т. 2014. – № 703205. – С. 1–4.
157. Zhang, X., Shen, S., Fan, L. Uniform polystyrene particles by dispersion polymerization

- in different dispersion medium // *Polym. Bull.* – 2008. – Т. 61. – № 1. – С. 19–26.
158. Hong, J., Hong, C.K., Shim, S.E. Synthesis of polystyrene microspheres by dispersion polymerization using poly(vinyl alcohol) as a steric stabilizer in aqueous alcohol media // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 2007. – Т. 302. – № 1–3. – С. 225–233.
159. Sankova, N., Vyvdenko, D., Luzina, E., Shestakova, D., Babina, K., Malakhova, Y., Yakush, E., Parkhomchuk, E. Polymer Particle Growth and Morphology Evolution During Dispersion Polymerization through Optical Microscopy // *Colloid Polym. Sci.* – 2022. – № doi.org/10.1007/s00396-022-04972-4.
160. Tseng, C.M., Lu, Y.Y., El-Aasser, M.S., Vanderhoff, J.W. Uniform polymer particles by dispersion polymerization in alcohol // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 1986. – Т. 24. – № 11. – С. 2995–3007.
161. Лукашевич, А.Д. Создание полимерных микросфер для биотехнологии с функционально-модифицированной поверхностью в широком интервале диаметров: дисс...канд.хим.наук: - 02.00.06, 02.00.11/Лукашевич, Андрей Дмитриевич. – 2015. 147 с.
162. Эмануэль, Н.М., Заиков, Г.Е., Майзус, З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений / под ред. Наука. Москва. – 1973. 279 с.
163. Taghizadeh, M., Amiri, S.S. Experimental measurements and modelling of the solvent activity and surface tension of binary mixtures of poly(vinyl pyrrolidone) in water and ethanol // *J. Serbian Chem. Soc.* – 2017. – Т. 82. – № 4. – С. 427–435.
164. Guettari, M., Belaidi, A., Abel, S., Tajouri, T. Polyvinylpyrrolidone Behavior in Water/Ethanol Mixed Solvents: Comparison of Modeling Predictions with Experimental Results // *J. Solution Chem.* – 2017. – Т. 46. – № 7. – С. 1404–1417.
165. Ober, C.K., Hair, M.L. The effect of temperature and initiator levels on the dispersion polymerization of polystyrene // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 1987. – Т. 25. – № 5. – С. 1395–1407.
166. Paine, A.J. Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. I. Grafting mechanism of stabilization by hydroxypropyl cellulose // *J. Colloid Interface Sci.* – 1990. – Т. 138. – № 1. – С. 157–169.
167. Shen, S., Sudol, E.D., El-Aasser, M.S. Dispersion polymerization of methyl methacrylate: Mechanism of particle formation // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 1994. – Т. 32. – № 6. – С. 1087–1100.
168. Jiang, S., Sudol, E.D., Dimonie, V.L., El-Aasser, M.S. Dispersion polymerization of methyl methacrylate: Effect of stabilizer concentration // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2008. – Т.

107. – № 4. – C. 2453–2458.
169. Cho, Y.S., Shin, C.H., Han, S. Dispersion Polymerization of Polystyrene Particles Using Alcohol as Reaction Medium // *Nanoscale Res. Lett.* – 2016. – T. 11. – № 1. – C. 1–9.
170. Tanrisever, T., Okay, O., Sonmezoglu, I.C. Kinetics of emulsifier-free emulsion polymerization of methyl methacrylate // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1996. – T. 61. – № 3. – C. 485–493.
171. Bagchi, P., Gray, B. V., Birnbaum, S.M. Preparation of model poly(vinyl toluene) latices and characterization of their surface charge by titration and electrophoresis // *J. Colloid Interface Sci.* – 1979. – T. 69. – № 3. – C. 502–528.
172. Ristić, M.M., Milosević, S.D. Frenkel's Theory of Sintering // *Sci. Sinter.* – 2006. – T. 38. – C. 7–11.
173. Ottewill, R.H., Vincent, B. Colloid and Surface Chemistry of Polymer Latices Part 1.- Adsorption and Wetting Behaviour of n-Alkanols // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* – 1972. – T. 68. – C. 1533–1543.
174. Onogi, S., Kato, H., Ueki, S., Ibaragi, T. Rheological properties of polystyrene melts // *J. Polym. Sci. part C.* – 1966. – T. 15. – C. 481–494.
175. Chen, Y.C., Dimonie, V., El-Aasser, M.S. Effect of Interfacial Phenomena on the Development of Particle Morphology in a Polymer Latex System // *Macromolecules.* – 1991. – T. 24. – № 13. – C. 3779–3787.
176. Nikolayev, V.S., Beysens, D., Guenoun, P. New hydrodynamic mechanism for drop coarsening // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – T. 76. – № 17. – C. 3144–3147.
177. Lifshitz, I.M., Slyozov, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1961. – T. 19. – № 1–2. – C. 35–50.
178. Kamp, J., Villwock, J., Kraume, M. Drop coalescence in technical liquid/liquid applications: A review on experimental techniques and modeling approaches // *Rev. Chem. Eng.* – 2017. – T. 33. – № 1. – C. 1–47.
179. Ha, S.T., Park, O.O., Im, S.H. Size control of highly monodisperse polystyrene particles by modified dispersion polymerization // *Macromol. Res.* – 2010. – T. 18. – № 10. – C. 935–943.
180. Li, F., Geng, C., Yan, Q. Growth Kinetics of Monodisperse Polystyrene Microspheres Prepared by Dispersion Polymerization // *J. Polym.* – 2013. – T. 2013. – C. 1–7.
181. Thomson, B., Rudin, A., Lajoie, G. Dispersion copolymerization of styrene and divinylbenzene: Synthesis of monodisperse, uniformly crosslinked particles // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 1995. – T. 33. – № 3. – C. 345–357.
182. Yan, Q., Bai, Y., Meng, Z., Yang, W. Precipitation polymerization in acetic acid:

- Synthesis of monodisperse cross-linked poly(divinylbenzene) microspheres // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – Т. 112. – № 23. – С. 6914–6922.
183. Song, J.S., Winnik, M.A. Cross-linked, monodisperse, micron-sized polystyrene particles by two-stage dispersion polymerization // *Macromolecules.* – 2005. – Т. 38. – № 20. – С. 8300–8307.
184. Sankova, N., Semeykina, V., Parkhomchuk, E. Anomalous morphology as one of the stages in the formation of polystyrene particles during dispersion polymerization // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 2019. – Т. 581. – С. 123745.
185. Horák, D. Effect of reaction parameters on the particle size in the dispersion polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 1999. – Т. 37. – № 20. – С. 3785–3792.
186. *Compendium of Chemical Terminology. 2-е изд. / под ред. McNaught A.D., Wilkinson. A. Oxford: Blackwell Scientific Publications. – 1997. 450 с.*
187. Гумеров, Р.А. Компьютерное моделирование сетчатых и разветвленных макромолекул в растворе и на межфазной границе. МГУ, Москва. – 2017. 114 с.
188. Downey, J.S., McIsaac, G., Frank, R.S., Stöver, H.D.H. Poly(divinylbenzene) microspheres as an intermediate morphology between microgel, macrogel, and coagulum in cross-linking precipitation polymerization // *Macromolecules.* – 2001. – Т. 34. – № 13. – С. 4534–4541.
189. Schwachula, G. Calculation of the copolymerization parameters in the ternary copolymerization system of styrene/m-divinylbenzene/p-divinylbenzene // *J Polym Sci Polym Symp.* – 1975. – Т. 12. – № 53. – С. 107–112.
190. Gardon, J.L., Teas, J.P. Solubility Parameters. // *Charact Coat, Phys Tech, Pt 2.* – 1976. – № с. – С. 413–471.
191. Barton, A.F.M. *CRC handbook of solubility parameters and other cohesion parameters, second edition. 2-е изд. CRC Press. – 1983. 594 с.*
192. Okay, O., Kaya, D., Pekcan, O. Free-radical crosslinking copolymerization of styrene and divinylbenzene: Real time monitoring of the gel effect using fluorescence probe // *Polymer (Guildf).* – 1999. – Т. 40. – № 22. – С. 6179–6187.
193. Kim, J.W., Kim, B.S., Suh, K.D. Monodisperse micron-sized cross-linked polystyrene particles. VI. Understanding of nucleated particle formation and particle growth // *Colloid Polym. Sci.* – 2000. – Т. 278. – № 6. – С. 591–594.
194. Lavrov, N.A., Sivtsov, E. V., Pisarev, A.G. Influence of the reaction medium on the kinetics of copolymerization of N-vinylsuccinimide with butyl acrylate // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2003. – Т. 76. – № 7. – С. 1121–1126.

195. Albuszis, M., Roth, P.J., Pauer, W., Moritz, H.U. Macroporous uniform azide- and alkyne-functional polymer microspheres with tuneable surface area: Synthesis, in-depth characterization and click-modification // *Polym. Chem.* – 2014. – T. 5. – № 19. – C. 5689–5699.
196. Luo, Z., Liu, B. Shape-Tunable Colloids from Structured Liquid Droplet Templates // *Angew. Chemie - Int. Ed. Wiley-VCH Verlag.* – 2018. – T. 57. – № 18. – C. 4940–4945.
197. Park, J., Saba, S.A., Hillmyer, M.A., Kang, D.C., Seo, M. Effect of homopolymer in polymerization-induced microphase separation process // *Polymer (Guildf).* – 2017. – T. 126. – C. 338–351.
198. Ghaffari, S., Chan, P.K., Mehrvar, M. Computer simulation of anisotropic polymeric materials using polymerization-induced phase separation under combined temperature and concentration gradients // *Polymers (Basel).* – 2019. – T. 11. – № 6. – C. 1076–23.
199. Liao, C., Wang, X. Triphasic Polymer Particles Assembled via Microphase Separation with Multiple Functions // *Langmuir.* – 2021. – T. 37. – № 40. – C. 11818–11834.
200. Winnik, F.M., Paine, A.J. Dispersion Polymerization of Styrene in Polar Solvents: Characterization of Stabilizer in Ordinary and Precipitated Particles by Fluorescence Quenching // *Langmuir.* – 1989. – T. 5. – № 4. – C. 903–910.
201. Cao, K., Yu, J., Li, B.G., Li, B.F., Pan, Z.R. Micron-size uniform poly(methyl methacrylate) particles by dispersion polymerization in polar media 1. Particle size and particle size distribution // *Chem. Eng. J.* – 2000. – T. 78. – № 2–3. – C. 211–215.
202. Cowie, J.M.G., Mohsin, M.A., McEwen, I.J. Alcohol-water cosolvent systems for poly(methyl methacrylate) // *Polymer (Guildf).* – 1987. – T. 28. – № 9. – C. 1569–1572.
203. Kobayashi, S., Uyama, H., Yamamoto, I., Matsumoto, Y. Preparation of monodispersed polymethyl methacrylate particle in the size of micron range // *Polym. J.* – 1990. – T. 22. – № 8. – C. 751–758.
204. Li, K., Stöver, H.D.H. Synthesis of monodisperse poly(divinylbenzene) microspheres // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 1993. – T. 31. – № 13. – C. 3257–3263.
205. Goh, E.C.C., Stöver, H.D.H. Cross-linked poly(methacrylic acid-co-poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylate) microspheres and microgels prepared by precipitation polymerization: A morphology study // *Macromolecules.* – 2002. – T. 35. – № 27. – C. 9983–9989.
206. Li, W.H., Stöver, H.D.H. Porous monodisperse poly(divinylbenzene) microspheres by precipitation polymerization // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 1998. – T. 36. – № 10. – C. 1543–1551.
207. Yan, Q., Zhao, T., Bai, Y., Zhang, F., Yang, W. Precipitation polymerization in acetic

- acid: Study of the solvent effect on the morphology of poly(divinylbenzene) // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – Т. 113. – № 10. – С. 3008–3014.
208. Frank, R.S., Downey, J.S., Stöver, H.D.H. Synthesis of divinylbenzene-maleic anhydride microspheres using precipitation polymerization // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 1998. – Т. 36. – № 13. – С. 2223–2227.
209. Cui, H., Chen, H., Qu, R., Wang, C., Sun, C., Zhou, W., Yu, M., Jiang, H. Highly crosslinked poly(styrene-co-divinylbenzene) microspheres prepared by precipitation polymerization: Effects of the polymerization parameters on the characteristics of the particles // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – Т. 111. – № 6. – С. 3144–3149.
210. Wang, X.H., Xie, L.F., Dong, Q., Liu, H.L., Huang, Y.P., Liu, Z.S. Synthesis of monodisperse molecularly imprinted microspheres with multi-recognition ability via precipitation polymerization for the selective extraction of cyromazine, melamine, triamterene and trimethoprim // *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci. Elsevier B.V.* – 2015. – Т. 1007. – С. 127–131.
211. Hansen, C.M. Methods of characterization - surfaces // *Hansen Solubility Parameters: A Users Handbook, Second Edition.* – 2007. – С. 113–123.
212. Иржак, В.И., Розенберг, Б.А., Ениколопян, Н.С. Сетчатые полимеры - синтез, структура и свойства. Наука. Москва. – 1979. 250 с.
213. Downey, J.S., Frank, R.S., Li, W.H., Stöver, H.D.H. Growth mechanism of poly(divinylbenzene) microspheres in precipitation polymerization // *Macromolecules.* – 1999. – Т. 32. – № 9. – С. 2838–2844.
214. Bamnolker, H., Marcel, S. Dispersion polymerization of styrene in polar solvents: Effect of reaction parameters on microsphere surface composition and surface properties, size and size distribution, and molecular weight // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 1996. – Т. 34. – № 10. – С. 1857–1871.
215. Tuncel, A., Tuncel, M., Ergun, B., Alagöz, C., Bahar, T. Carboxyl carrying-large uniform latex particles // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 2002. – Т. 197. – № 1–3. – С. 79–94.
216. Liang, S.J., Fitch, R.M., Ugelstad, J. Swelling kinetics of organic colloids in THF and p-dioxane aqueous solutions // *J. Colloid Interface Sci.* – 1984. – Т. 97. – № 2. – С. 336–347.
217. Wang, G., Dou, H., Sun, K. Facile synthesis of hollow polymeric microparticles possessing various morphologies via seeded polymerization // *Colloid Polym. Sci.* – 2012. – Т. 290. – № 18. – С. 1867–1877.
218. Goodwin, J.W., Ottewill, R.H., Harris, N.M., Tabony, J. A study by small-angle neutron

- scattering of the swelling of polystyrene latex particles by monomer // *J. Colloid Interface Sci.* – 1980. – Т. 78. – № 1. – С. 253–256.
219. Zohrehvand, S. On activated seed swelling technique // *Polym. Int.* – 2005. – Т. 54. – № 8. – С. 1191–1195.
220. Liao, X., Cheng, J., Li, L., Pi, P., Wen, X., Yang, Z. Effect of swelling process on monodispersity of porous polystyrene- divinylbenzene microspheres prepared by two-step swelling polymerization methods // *Polym. Polym. Compos.* – 2009. – Т. 17. – № 2. – С. 109–116.
221. Lungfiel, K., Seubert, A. Varying the porous structure of polystyrene/divinylbenzene beads prepared by Ugelstads activated swelling technique and examining its reversed phase HPLC properties // *J. Chromatogr. A.* – 2014. – Т. 1358. – С. 117–127.
222. Ugelstad, J., Berge, A., Ellingsen, T., Schmid, R., Nilsen, T.N., Mørk, P.C., Stenstad, P., Hornes, E., Olsvik. Preparation and application of new monosized polymer particles // *Prog. Polym. Sci.* – 1992. – Т. 17. – № 1. – С. 87–161.
223. David R Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* // *Handbook of Chemistry and Physics*. 84-е изд. / под ред. Lide D.R. CRC Press. – 2003. 2616 с.
224. Yalkowsky, S.H., He, Y., Jain, P. *Handbook of Aqueous Solubility Data*. 2-е изд. Boca Raton: CRC Press. – 2010. 1620 с.
225. Chai, X.S., Hou, Q.X., Schork, F.J. Determination of the solubility of a monomer in water by multiple headspace extraction gas chromatography // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – Т. 99. – № 3. – С. 1296–1301.
226. Shevchenko, N.N., Evseeva, T.G., Shevaldysheva, D.I., Pankova, G.A., Shabsel'S, B.M., Men'Shikova, A.Y. Seeded polymerization as a method for producing hollow monodisperse microspheres // *Colloid J.* – 2013. – Т. 75. – № 4. – С. 460–472.
227. Kim, J.W., Suh, K. Do. Monodisperse micron-sized polystyrene particles by seeded polymerization: Effect of seed crosslinking on monomer swelling and particle morphology // *Polymer (Guildf)*. – 2000. – Т. 41. – № 16. – С. 6181–6188.
228. Wei, C., Plucinski, A., Nuasaen, S., Tripathi, A., Tangboriboonrat, P., Tauer, K. Swelling-induced deformation of spherical latex particles // *Macromolecules*. – 2017. – Т. 50. – № 1. – С. 349–363.
229. Бахтина, А.В. Модифицированные полимерные микросферы в качестве носителей биолигаидов в реакции латексной агглютинации: автореф. дис. ... канд. хим. наук:02.00.06/Бахтина Анна Владимировна. – М. – 2018. 28 с.
230. Lobanova, N.A., Gritskova, I.A., Chalykh, A.E., Levachev, S.M., Lobanov, A.N. Polymerization of methyl methacrylate in the presence of polystyrene with different

- molecular weights as a stabilizer // *Russ. Chem. Bull.* – 2015. – T. 64. – № 1. – C. 176–180.
231. Winey, K.I., Berba, M.L., Galvin, M.E. Ternary phase diagrams of poly(styrene-co-methyl methacrylate), poly(methyl methacrylate), and polystyrene: Monomer sequence distribution effect and encapsulation // *Macromolecules.* – 1996. – T. 29. – № 8. – C. 2868–2877.
 232. Itou, N., Masukawa, T., Ozaki, I., Hattori, M., Kasai, K. Cross-linked hollow polymer particles by emulsion polymerization // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 1999. – T. 153. – № 1–3. – C. 311–316.
 233. Hu, G., Yu, D., Zhang, J., Liang, H., Cao, Z. Synthesis of micron-sized poly(Styrene-co-Divinylbenzene) hollow particles from seeded emulsions by using swelling solvents // *Colloid J.* – 2011. – T. 73. – № 4. – C. 557–564.
 234. Lv, H., Lin, Q., Zhang, K., Yu, K., Yao, T., Zhang, X., Zhang, J., Yang, B. Facile fabrication of monodisperse polymer hollow spheres // *Langmuir.* – 2008. – T. 24. – № 23. – C. 13736–13741.
 235. Yu, B., Xu, T., Cong, H., Peng, Q., Usman, M. Preparation of porous poly(styrene-divinylbenzene) microspheres and their modification with diazoresin for mix-mode HPLC separations // *Materials (Basel).* – 2017. – T. 10. – № 4. – C. 440–13.
 236. Guo, T.Y., Zhang, L.Y., Hao, G.J., Song, M.D., Zhang, B.H. Preparation and properties of uniform-sized polymer beads imprinted with N-CBZ-L-phenylalanine // *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* – 2005. – T. 54. – № 8. – C. 743–755.
 237. Unsal, E., Çamli, S.T., Irmak, T., Tuncel, M., Tuncel, A. Monodisperse poly (styrene-co-divinylbenzene) particles (3.2 µm) with relatively small pore size as HPLC packing material // *Chromatographia.* – 2004. – T. 60. – № 9–10. – C. 553–560.
 238. Wiley, R.H. Crosslinked Styrene/Divinylbenzene Network Systems // *Pure Appl. Chem.* – 1975. – T. 43. – № 1–2. – C. 57–75.
 239. Parkhomchuk, E. V., Sashkina, K.A., Parmon, V.N. New heterogeneous catalysts based on zeolites with hierarchical pore system // *Pet. Chem.* – 2016. – T. 56. – № 3. – C. 197–204.
 240. Lassoued, A., Lassoued, M.S., Dkhil, B., Ammar, S., Gadri, A. Synthesis, structural, morphological, optical and magnetic characterization of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles by precipitation method: Effect of varying the nature of precursor // *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* – 2018. – T. 97. – C. 328–334.
 241. Azadmanjiri, J., Simon, G.P., Suzuki, K., Selomulya, C., Cashion, J.D. Phase reduction of coated maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles under microwave-induced plasma heating for

- rapid heat treatment // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Т. 22. – № 2. – С. 617–625.
242. Xue, X., Penn, R.L., Leite, E.R., Huang, F., Lin, Z. Crystal growth by oriented attachment: Kinetic models and control factors // *CrystEngComm.* – 2014. – Т. 16. – № 8. – С. 1419–1429.
243. Cheon, J., Kang, N., Lee, S., Lee, J., Yoon, J., Oh, S.J. Shape Evolution of Single-Crystalline Iron Oxide Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Т. 126. – № 7. – С. 1950–1951.
244. Bae, D.H., Han, W.J., Gao, C.Y., Dong, Y.Z., Choi, H.J. Preparation and magnetorheological response of triangular-shaped single-crystalline magnetite particle-based magnetic fluid // *IEEE Trans. Magn.* – 2018. – Т. 54. – № 11. – С. 1–4.
245. Xu, Z., Wei, Z., He, P., Duan, X., Yang, Z., Zhou, Y., Jia, D. Seed-mediated growth of ultra-thin triangular magnetite nanoplates // *Chem. Commun.* – 2017. – Т. 53. – № 80. – С. 11052–11055.
246. Özdemir, Ö., Dunlop, D.J. Magnetic domain structures on a natural single crystal of magnetite // *Geophys. Res. Lett.* – 1993. – Т. 20. – С. 1835–1838.
247. Cornell, R.M., Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses.* 2-е изд. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. – 2004. 665 с.
248. Marks, B.M., Howard, J.H.C. The catalytic decomposition of oleic acid // *J. Phys. Chem.* – 1928. – Т. 32. – № 7. – С. 1040–1048.
249. Sankova, N., Parkhomchuk, E. Pseudomorphism and size stabilization of hematite particles in the organic phase synthesis // *J. Solid State Chem.* – 2020. – Т. 282. – С. 121130.
250. Pich, A., Bhattacharya, S., Ghosh, A., Adler, H.J.P. Composite magnetic particles: 2. Encapsulation of iron oxide by surfactant-free emulsion polymerization // *Polymer (Guildf).* – 2005. – Т. 46. – № 13. – С. 4596–4603.
251. Katasonov, P.A., Garifullin, R.A. Thermal characterization of magnetite obtained by means of plasmaelectrolytic synthesis // *Lett. Mater. Letters on Materials.* – 2013. – Т. 3. – № 4. – С. 322–325.
252. Li, Y., Fan, Y., Ma, J. Thermal, physical and chemical stability of porous polystyrene-type beads with different degrees of crosslinking // *Polym. Degrad. Stab.* – 2001. – Т. 73. – № 1. – С. 163–167.
253. Baldelli, A., Vehring, R. Analysis of cohesion forces between monodisperse microparticles with rough surfaces // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 2016. – Т. 506. – С. 179–189.
254. Wang, H., Nobes, D.S., Vehring, R. Particle Surface Roughness Improves Colloidal

- Stability of Pressurized Pharmaceutical Suspensions // *Pharm. Res.* – 2019. – Т. 36. – № 3. – С. 4301–4317.
255. Семейкина, В.С. Функциональные материалы на основе полимерных микросфер для каталитических, адсорбционных и биомедицинских приложений: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15/Семейкина Виктория Сергеевна. – Нск. – 2018. 235 с.
256. Prokopov, N.I., Gritskova, I.A., Kiryutina, O.P., Khaddazh, M., Tauer, K., Kozempel, S. The mechanism of surfactant-free emulsion polymerization of styrene // *Polym. Sci. - Ser. B.* – 2010. – Т. 52. – № 5–6. – С. 339–345.
257. Eliseeva, V.I., Aslamazova, T.R. Emulsion polymerisation in the absence of an emulsifying agent and latexes based on it // *Russ. Chem. Rev.* – 1991. – Т. 60. – № 2. – С. 206–224.
258. Меньшикова, А.Ю. Монодисперсные полимерные частицы с управляемой поверхностной структурой: дис. ... д-ра. хим. наук: 02.00.06/Меньшикова, Анастасия Юрьевна. – СПб. – 2008. 297 с.
259. Прокопов, Н.И., Грицкова, И.А. Особенности гетерофазной полимеризации стирола при образовании поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз // *Успехи химии.* – 2001. – Т. 70. – № 9. – С. 890–900.
260. Sankova, N., Semeykina, V., Selishchev, D., Glazneva, T., Parkhomchuk, E., Kolinko, P. Influence of polymeric template impurities on photocatalytic properties of bulk macroporous TiO₂ under visible light irradiation in the gas phase oxidation of acetone // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2019. – Т. 127. – № 1. – С. 53–67.
261. Blanford, C.F., Yan, H., Schrodin, R.C., Al-Daous, M., Stein, A. Gems of chemistry and physics: Macroporous metal oxides with 3D order // *Adv. Mater.* – 2001. – Т. 13. – № 6. – С. 401–407.
262. Абдель-Бари, Е.М. Полимерные пленки / под ред. Заикова Г.Е. СПб: Профессия. – 2005. 325 с.
263. Hanaor, D.A.H., Sorrell, C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation // *J. Mater. Sci.* – 2011. – Т. 46. – № 4. – С. 855–874.
264. Li, W., Zeng, T. Preparation of TiO₂ anatase nanocrystals by TiCl₄ hydrolysis with additive H₂SO₄ // *PLoS One.* – 2011. – Т. 6. – № 6. – С. 2–7.
265. Liu, C.E., Rouet, A., Sutrisno, H., Puzenat, E., Terrisse, H., Brohan, L., Richard-Plouet, M. Low temperature synthesis of nanocrystallized titanium oxides with layered or tridimensional frameworks, from [Ti₈O₁₂(H₂O)₂₄]Cl₈·HCl·7H₂O hydrolysis // *Chem. Mater.* – 2008. – Т. 20. – № 14. – С. 4739–4748.
266. Dreer, S., Wilhartitz, P. Critical evaluation of the state of the art of the analysis of light

- elements in thin films demonstrated using the examples of SiO_xN_y and AlO_xN_y films // *Pure Appl. Chem.* – 2004. – T. 76. – № 6. – С. 1161–1213.
267. Spadavecchia, F., Ceotto, M., Presti, L. Lo, Aieta, C., Biraghi, I., Meroni, D., Ardizzone, S., Cappelletti, G. Second generation nitrogen doped titania nanoparticles: A comprehensive electronic and microstructural picture // *Chinese J. Chem.* – 2014. – T. 32. – № 12. – С. 1195–1213.
268. Asahi, R., Morikawa, T., Irie, H., Ohwaki, T. Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments and prospects // *Chem. Rev.* – 2014. – T. 114. – № 19. – С. 9824–9852.
269. Raza, M., Bachinger, A., Zahn, N., Kickelbick, G. Interaction and UV-stability of various organic capping agents on the surface of anatase nanoparticles // *Materials (Basel)*. – 2014. – T. 7. – № 4. – С. 2890–2912.
270. Paukshtis, E.A., Soltanov, R.I., Yurchenko, E.N. Determination of the strength of aprotic acidic centers on catalyst surfaces from the IR spectra of adsorbed carbon monoxide // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1981. – T. 16. – № 1. – С. 93–96.
271. Khadzhiivanov, K.I., Davydov, A.A. IR spectroscopic study of the surface of TiO₂ anatase modified with sulfuric acid // *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*. – 1988. – T. 29. – № 2. – С. 460–465.
272. Hernández-Ramírez, A., Medina-Ramírez, I. Photocatalytic semiconductors: Synthesis, characterization, and environmental applications. 1-е изд. / под ред. Aracely Hernández-Ramírez I.M.-R. Springer Cham. – 2015. 289 с.
273. Кортюм Г., Браун В., Г.Г. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения // *Успехи физических наук*. – 1965. – Т. 85. – № 2. – С. 365–380.
274. Tobaldi, D.M., Seabra, M.P., Otero-Irurueta, G., de Miguel, Y.R., Ball, R.J., Singh, M.K., Pullar, R.C., Labrincha, J.A. Quantitative XRD characterisation and gas-phase photocatalytic activity testing for visible-light (indoor applications) of KRONOClean 7000® // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*. – 2015. – T. 5. – № 124. – С. 102911–102918.
275. Sankova, N., Semeykina, V., Selishchev, D., Glazneva, T., Parkhomchuk, E., Larichev, Y., Uvarov, N. Influence of Tetraalkylammonium Compounds on Photocatalytic and Physical Properties of TiO₂ // *Catal. Letters*. – 2018. – T. 148. – № 8. – С. 2391–2407.
276. Liu, C., Li, Y., Xu, P., Li, M., Zeng, M. Controlled synthesis of ordered mesoporous TiO₂-supported on activated carbon and pore-pore synergistic photocatalytic performance // *Mater. Chem. Phys. Elsevier B.V.* – 2015. – T. 149. – С. 69–76.

277. Gall, J.F., Church, G.L., Brown, R.L. Solubility of ammonium persulfate in water and in solutions of sulfuric acid and ammonium sulfate // J. Phys. Chem. – 1943. – T. 47. – № 9. – C. 645–649.

Приложение А

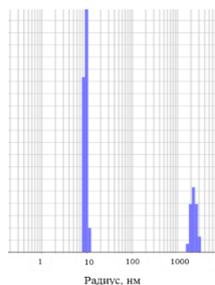


Рисунок А.1 Распределение по размерам (r, нм), полученное методом ДРС на угле 20° для коммерческой магнитной жидкости

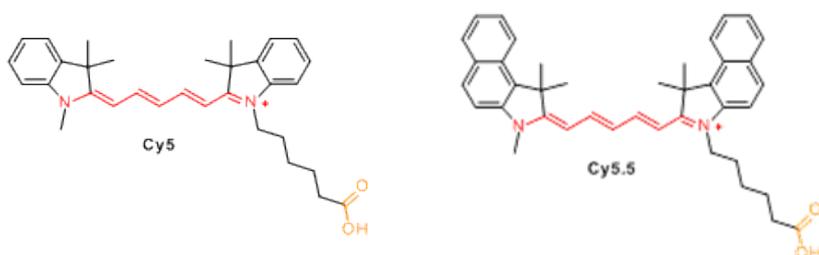
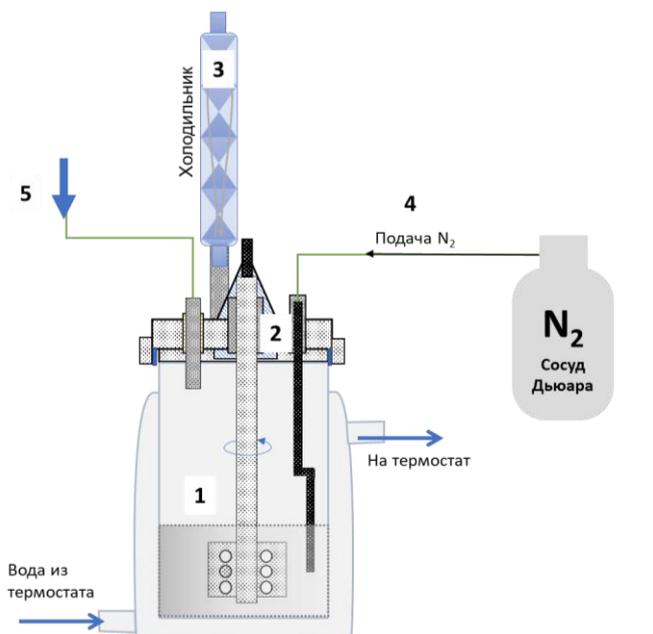


Рисунок А.2 Структурные формулы флуоресцентных красителей Cy 5 и Cy 5.5



1. Стеклоый реактор с рубашкой
2. Тefлоновая крышка с металлическими отверстиями для мешалки и подачи реагентов, капилляра, холодильника для подачи азота
3. Обратный холодильник
4. Система подачи азота
5. Подача реагентов

Рисунок А.3 Схема стеклянного реактора с термостатируемой водяной рубашкой и крышкой с отверстиями для подачи реагентов и азота

Приложение Б

Таблица Б.1 Условия получения ПС частиц методом ДП без кросс-мономера или с небольшим количеством кросс-мономера

Название образца	АИБН /стирол, мас.%	Стабилизатор/стирол, мас.%	Объемная доля стирола, об.% (ДВБ, мас.%)	Растворитель (и), об./об., 72°C, 200 об/мин
ПС-ПВП-10e_2,5/9,6/15,4/0	2,5	9,6	15,4	этанол/ЭТЭ (3:1)
ПС-ПВП-40e_2,5/9,6/15,4/0	2,5	9,6	15,4	этанол/ЭТЭ (3:1)
ПС-ПВП-360e_2,5/9,6/15,4/0	2,5	9,6	15,4	этанол/ЭТЭ (3:1)
ПС-ПВП-10e_2,5/21,7/15,4/0	2,5	21,7	15,4	этанол/ЭТЭ (3:1)
ПС-ПВП-40e_2,5/21,7/15,4/0	2,5	21,7	15,4	этанол/ЭТЭ (3:1)
ПС-ПВП-360e_2,5/21,7/15,4/0	2,5	21,7	15,4	этанол/ЭТЭ (3:1)
ПС-ПВП-10e_2,5/14,6/15,4/0	2,5	14,6	15,2	этанол/ЭТЭ (3:1)
ПС-ПВП-40e_2,5/14,6/15,4/0	2,5	14,6	15,2	этанол/ЭТЭ (3:1)
ПС-ПВП-360e_2,5/14,6/15,4/0	2,5	14,6	15,2	этанол/ЭТЭ (3:1)
ПС-ГПЦ-100e_2,5/9,6/15,4/0	2,5	9,6	15,4	этанол/ЭТЭ (3:1)
ПС-ПАК-150e_2,5/9,6/15,4/0	2,5	9,6	15,4	этанол/ЭТЭ (3:1)
ПС-ПВС-67e_1,5/2,5/8,0/0	1,5	2,5	8,0	этанол/вода/ЭТЭ (7:4:1)
ПС-ПВП-10b_2,5/9,6/15,4/0	2,5	9,6	15,4	бутанол-1
ПС-ПВП-40b_2,5/9,6/15,4/0	2,5	9,6	15,4	бутанол-1
ПС-ПВП-360b_2,5/9,6/15,4/0	2,5	9,6	15,4	бутанол-1
ПС-ПВП-10e_2,9/9,4/25,2/0,2	2,9	9,4	25,2 (0,2)	Этанол, 71°C, 160 об/мин
ПС-ПВП-10e_2,9/9,6/19,1/0,2	2,9	9,6	19,1(0,2)	Этанол, 71°C, 160 об/мин
ПС-ПВП-10e_2,9/8,8/21,0/0,2	2,9	8,8	21,0 (0,2)	Этанол, 71°C, 170 об/мин
ПС-ПВП-10e_3,1/8,8/18,2/0	3,1	8,8	18,2	Этанол, 71°C, 160 об/мин
ПС-ПВС-67e_2,2/1,6/9,9/0	2,2	1,6	9,9	Этанол/вода (5:2), 70°C, 150 об/мин
ПС-ГПЦ-100e_1,3/6,9/15,8/0,2	1,3	6,9	15,8 (0,2)	Этанол/ЭТЭ (3:1), 71°C, 160 об/мин
ПС-ГПЦ-100e_1,3/4,6/15,8/0,2	1,3	4,6	15,8 (0,2)	Этанол/ЭТЭ (3:1), 71°C, 160 об/мин

Приложение Б (продолжение)

Таблица Б.2 Условия получения ПС частиц методом ДП в среде бутанола-1 без кросс-мономера или с небольшим количеством кросс-мономера (ДВБ)

Образец	АИБН/ стирол, мас.%	ПВП - 40/стир ол, мас.%	Объемная доля стирола, об.%	ДВБ/ стирол, мас.%	Средний размер/ σ , мкм (РЭМ)	Условия
ПС-ПВП- 40b_2,2/10,6/17/0	2,2	10,6	17	-	4,73/0,41, 2,40/0,39	71°C, 190 об/мин
ПС-ПВП- 40b_2,2/11,0/25/0	2,2	11,0	25	-	3,54/ 1,31	71°C, 150 об/мин, ЦТАБ = 0,8-0,9 г на 83 мл стирола
ПС-ПВП- 40b_2,2/11,0/17/0	2,2	11,0	17	-	3,65/1,68	70°C, 190 об/мин
ПС-ПВП- 40b_1,3/11,0/17/0	1,3	11,0	17	-	5,20/1,21	70°C, 170 об/мин
ПС-ПВП- 40b_3,3/11,0/17/0	3,3	11,0	17	-	1,63/0,48	71°C, 160 об/мин
ПС-ПВП- 40b_1,1/11,0/17/0	1,1	11,0	17	-	3,43/0,28	71°C, 160 об/мин
ПС-ПВП- 40b_1,3/11,0/17/0	1,3	11,0	17	-	3,47/0,38	71°C, 150 об/мин
ПС-ПВП-40b_1,5 /15,4/17/0,2	1,5	15,4	17	0,20	2,55/0,10	71°C, 150 об/мин
ПС-ПВП- 40b_1,5/15,4/21/0,24	1,5	15,4	21	0,24	-	71°C , 150 об/мин
ПС-ПВП- 40e_2,1/8,7/26/0,29*	2,1	8,7	26	0,29	-	75°C , 170 об/мин
ПС-ПВП- 40e_2,9/8,5/19/0,21**	2,9	8,5	19	0,21	-	74°C, 150 об/мин
ПС-ПВП- 40b_2,2/11,0/17/0	2,2	11,0	17	-	4,73 \pm 0,50	71°C, 180 об/мин
ПС-ПВП-40b _2,2/15,1/16,9/0,32	2,2	15,1	16,9	0,32	7,65 \pm 0,88	72°C, 160 об/мин

*Реакционная среда – этанол; **реакционная среда – этанол:ЭТЭ = 4,8:1 об./об., ПВП-40 добавляли по частям – половину сразу загружали в реактор, а другую половину через 90 мин после добавления инициатора.

Таблица Б.3 Условия синтеза ПС образцов в бутаноле-1, полученных с добавлением кросс-мономера (ДВБ) методом ДП

Образец	АИБН/мономер, мас.%	ПВП-40 /мономер, мас.%	Объемная доля стирола, об.%	ДВБ /стирол, мас.%	Температура,°С скорость, об/мин
ПС-ПВП- 40b_1,8/13,5/17/0,3	1,8	13,5	17	0,3	71, 140
ПС-ПВП- 40b_1,8/13,5/17/0,2	1,8	13,5	17	0,2	71, 150
ПС-ПВП- 40b_1,8/13,5/17/0,5	1,8	13,5	17	0,5	71, 150
ПС-ПВП- 40b_1,8/13,5/17/2,0	1,8	13,5	17	2,0	71, 150

Приложение В

Таблица В.1 Условия синтеза ПС образцов, полученных с добавлением более 1 мас.% кросс-мономера (ДВБ) в этаноле

Образец	Время добавления ДВБ, мин	ДВБ/стирол, мас. %	Температура, °С	АИБН/стирол, мас. %	ПВП-40/стирол, мас. %	Объемная доля стирола, об. %	Об./об.: ЭТЭ:этанол
1	0	6,0	74	3,8	28,2	4,9	1:15 (H ₂ O:EtOH)
2	12	6,3	74	3,7	18,3	9,1	1:15
3	15	6,0	74	3,6	15,4	11,8	1:15
4	10	5,7	74	3,0	18,3	8,3	1:15
5	8	5,8	74	3,0	18,5	8,8	1:13
6	0	5,8	74	3,0	18,8	8,8	1:13
7	0	5,8	74	3,0	18,8	8,8	1:13
8	10	10,0	77	3,1	19	8,1	1:17
9	10	6,3	77	3,1	19	8,1	1:17
10	10	10,0	71	2,6	19	8,1	1:17
11	10	10,0	71	3,1	19	8,1	1:17
12	20	10,0	71	3,1	19	8,1	1:17
13	35	6,3	71	3,1	19	8,1	1:17
14	10	6,3	71	3,1	19	8,1	1:17
15	10	5,3	71	3,1	19	8,1	1:17
16	10	13,3	71	3,1	19	8,1	1:17
17	10	16,7	71	3,1	19	8,1	1:17
18	18	6,3	80	2,9	19	8,1	1:7
19	25	10	85	3,0	20	8,0	EtOH
20	24	15,4	73	3,45	19,6	8,5	1:11
21	24	6,7	73	3,22	18,3	9,1	1:17
22	25	10	74	3,22	18,3	9,1	1:17
23	25	20	74	3,22	18,3	9,1	1:17
24	60	4,2	75	3,2	16,4	17,8	EtOH
25	10	5,7	74	5,12	18,3	8,3	1:15
26	10	5,7	74	7,3	18,3	8,3	1:15

Приложение В (продолжение)

Таблица В.2 Условия синтеза образцов, полученных с добавлением кросс-мономера (ДВБ) в изопропанол

№	Время добавления ДВБ, мин	ДВБ /стирол, мас. %	Температура, °С	АИБН /стирол, мас. %	ПВП-40/стирол, мас. %	Доля мономера, об. %
1	19	4,8	74	3,0	18,3	9,4
2	19	5,7	74	3,0	18,3	9,4
3	0	1,4	80	3,1	22	12,3
4	30	10	71	3,1	19,6	8,1
5	44	10	71	3,1	19,6	8,1
6	62	10	71	3,1	19,6	8,1
7	70	8	75	3,2	15,7	8

Таблица В.3 Условия синтеза образцов, полученных с добавлением кросс-мономера (ДВБ) в бутаноле-1

№	Время добавления ДВБ, мин	ДВБ /стирол, мас. %	Конечная температура, °С	Температура добавления ДВБ, °С	АИБН/стирол, мас. %	ПВП-40/стирол, мас. %	Доля мономера, об. %
1	35	10	71	70	3,1	19,6	8,1
2	35	16,7	71	70	3,1	19,6	8,1
3	60	16,7	71	71	3,1	19,6	8,1
4	85	16,7	71	71	3,1	19,6	8,1
5	85	15,3	75	75	3,1	19,6	8,1
6	85	10	75	75	3,1	19,6	8,1
7	85	20	75	75	3,1	19,6	8,1
8	103	10	90	90	3,2	18,3	9,4
9	140	8,5	75	75	3,1	23,0	9,9

Приложение В (продолжение)

Таблица В.4 Условия синтеза образцов, полученных с добавлением кросс-мономера (ДВБ) в гексанол-1

№	Время добавления ДВБ, мин	ДВБ /стирол, мас.%	Температура добавления ДВБ, °С	Конечная температура, °С	АИБН/стирол, мас.%	ПВП-40/стирол, мас.%	Стирол, об.%
1	19	4,8	74	74	3,0	18,3	9,4
2	0	5,7	42	74	3,0	18,3	9,4
3	31	2,0	74	74	3,0	18,3	9,4
4	55	3,0	74	74	3,0	18,3	9,4
5*	25	6,0	45	74	3,5	18,3	9,4

*Этанол:гексанол – 7:1 (об./об.)

Таблица В.5 Условия синтеза образцов, полученных с добавлением кросс-мономера (ДВБ) в изопропанол-толуоле

№	Время добавления ДВБ, мин	ДВБ /стирол, мас.%	Температура добавления ДВБ, °С	Конечная температура, °С	АИБН /стирол, мас.%	ПВП-40/стирол, мас.%	Стирол, об.%	Изопропанол /толуол, об./об.
1	0	1,5	45	74	3,0	18,3	9,2	20:1
2	0	2,2	45	74	3,0	18,3	9,2	18:7
3	0	3,2	45	74	3,0	18,3	9,2	21:5
4	0	2,0	45	74	3,0	18,3	9,2	20:1
5	0	4,0	45	74	3,0	18,3	9,2	20:1
6	0	5,1	45	74	3,0	18,3	9,2	20:1
7	360	4,0	74	74	3,5	18,3	9,4	6:1
8	150	6,0	74	74	3,5	18,3	9,4	28:1
9	90	5,3	74	74	3,5	18,3	7,9	10:1
10	90	5,3	74	74	3,5	18,3	7,9	7,5:1
11	90	4,0	74	74	3,5	18,3	7,9	6:1
12	73	4,0	75	75	3,5	18,3	7,9	6:1
13	95	4,0	75	75	3,5	18,3	7,9	6:1
14	95	4,0	75	75	3,5	18,3	7,9	5:1

Приложение Г

Таблица Г.1 Синтез частиц на основе ПММА

Образец	Инициатор /ММА, мас.%	ПВП-40/ММА, мас.%	Доля ММА в смеси, об.%	Кросс-мономер /ММА, мас.%	Время добавления кросс-мономера, мин	Растворитель, /Температура синтеза, °С
1	5,0 (АИБН)	4,9	10,0	-	-	Этанол, 75
2	2,0 (АИБН)	26,6	10,0	22 (ЭГДМА)	33	Этанол, 73
3	2,0 (V-40)	29,1	8,3	22 (ЭГДМА)	40	ЭТЭ, 94
4	2,0 (АЦВК)	26,6	4,5	23 (ЭГДМА)	20	Этанол, 77
5	2,0 (АЦВК)	26,6	4,5	23 (ДЭГДМА)	20	Этанол, 77
6	2,0 (АЦВК)	26,6	4,5	23 (ТЭГДМА)	20	Этанол, 77
7	2,0 (АИБН)	26,6	9,1	11 (ЭГДМА)	5	Этанол, 69
8	2,0 (АИБН)	26,6	9,1	22 (ЭГДМА)	5	Этанол, 69
9	2,0 (АИБН)	26,6	9,1	33 (ЭГДМА)	5	Этанол, 69
10	2,0 (АИБН)	26,6	9,1	5,6 (ЭГДМА)	0	Этанол, 73
11	2,0 (АИБН)	26,6	9,1	16,7 (ЭГДМА)	0	Этанол, 73
12	2,0 (АИБН)	26,6	9,1	44,7 (ЭГДМА)	0	Этанол, 73
13	2,0 (АИБН)	26,6	4,5	22 (ЭГДМА)	0	Этанол, 73
14	2,0 (АИБН)	26,6	4,5	23 (ДЭГДМА)	0	Этанол, 73
15	2,0 (АИБН)	26,6	4,5	21 (ТЭГДМА)	0	Этанол, 73

*Маркировка образца в тексте по форме: ПММА-ПВП-40e_2,0/26,6/4,5/23 (ЭГДМА)

Приложение Д

Таблица Д.1 Условия синтеза образцов ПДВБ частиц методом ОП

Образец	АИБН/ ДВБ, мас. %	ДВБ/раствори тель, об. %	Объем растворителя, мл	Растворитель	Подгото вка ДВБ
ПДВБ_1,22/2,25	1,22	2,25	80	Ацетонитрил	3
ПДВБ_1,46/2,50	1,46	2,50	60	Ацетонитрил	1
ПДВБ_2,93/2,50	2,93	2,50	60	Ацетонитрил	1
ПДВБ_2,20/3,33	2,20	3,33	60	ацетонитрил: ДМСО (1:1)	2
ПДВБ_1,65/5,00	1,65	5,00	40	ДМСО	2
ПДВБ_4,27/2,25	4,27	2,25	80	Ацетон	1
ПДВБ_2,44/2,25*	2,44	2,25	60	Ацетонитрил	3
ПДВБ_3,26/1,50*	2,59	1,89 (21 мас. % стирола)	90	Ацетон: ацетонитрил (8:1)	3
ПДВБ_2,70/2,44* *	2,70	2,44	180	Ацетонитрил	1

* С добавлением 33,7 мас. % ПВП-40

**Синтез проводился в стеклянной реакторе, снабженном верхнеприводной мешалкой и капилляром для отбора проб.

Приложение Е

Таблица Е. 1 Условия синтеза частиц-ядер методом ДП для последующего двухстадийного набухания

Образец	АИБН/ стирол, мас. %	ПВП-40 /стирол, мас. %	Стирол/ра створитель, об. %	Объем (мл)/ тип растворителя	ДВБ/ стирол, мас. %	Состаби лизатор/ количе ство*	Температура , °С/скорость перемешива ния, об/мин
31б	1,9	10,2	19	290, этанол:ЭТ Э (6:1)	0,19	ТБАБ/1, 6 мас. %	71, 150
31п	1,9	10,2	19	290, этанол:ЭТ Э (6:1)	0,19	ТБАБ/1, 6 мас. %	71, 150
05	1,1	7,1	14	270,этанол: бутанол -1 (3:2)	0,50	-	70, 160
02	3,0	8,7	23	292, этанол	0,27	-	71, 100**
17	3,0	7,1	23	294, этанол:ЭТ Э (6:1)	-	ТПАБ/2, 5 мас. %	74, 170**
01	2,5	9,7	28	295, этанол	-	-	75, 213**

*Количество стабилизатора – массовая доля по отношению к мономеру

**ПВП добавляли в две стадии, через 10 мин после инициирования – вторую часть, для 31б и 31п вторую часть добавляли через 30 мин

Приложение Ж

Таблица Ж.1 Условия получения образцов методом двухстадийного набухания

Маркировка	Условия 1-ой стадии набухания					Условия 2-ой стадии набухания			Условия полимеризации
	Масса сухих ядер, г	Набухающий агент, мл	Объем и состав среды для набухания	Температура, °С	Время набухания, ч	Состав эмульсии и условия ее получения	Температура, °С	Время набухания, ч	Температура, °С/перемешивание/время
№1-316-А-30	0,10	Ацетон, 1	20 мл, 0,25 мас.% ДСН	30	24	Стирол – 0,2 мл; ММА – 0,3 мл; ДВБ – 0,5 мл; АИБН – 0,04 г; 10 мл 0,25 мас.% ДСН; 5 мл 1 мас.% Плуороник F-127; 3 мин гомогенизатор, 11 000 об/мин	30	24	72, 250 об/мин, 20 ч
№1-17-А-30									
№1-02-А-30									
№2-316-А-35	0,07	Ацетон, 1	15 мл, 0,25 мас.% ДСН	35	24	Стирол – 0,3 мл; ММА – 0,3 мл; ДВБ – 0,4 мл; АИБН – 0,03 г; 10 мл 0,25 мас.% ДСН; 3 мин гомогенизатор 11 000 об/мин	35	24	72, 200 об/мин, 20 ч
№2-01-А-35	0,10								
№3-316-А-40	0,2	Ацетон, 2	40 мл, 0,25 мас.% ДСН	40	18	Стирол – 0,6 мл; ММА – 0,6 мл; ДВБ – 0,8; АИБН – 0,03 г; 20 мкл Спан-80; 10 мл 0,25 мас.% ДСН; перемешивание 20 мин	40	4	70, 150 об/мин, 18 ч
№3-316-Д-40		ДБФ, 2							
№3-02-А-40		Ацетон, 2							
№3-31п-А-40		Ацетон, 2							
№3-17-А-40	0,2	Ацетон, 2	40 мл, 0,25 мас.% ДСН	40	2	Стирол – 0,6 мл; ММА – 0,6 мл; ДВБ – 0,8; АИБН – 0,025 г; 10 мл 0,25 мас.% ДСН; перемешивание 20 мин	40	1	70, 150 об/мин, 18 ч
№3-17-Д-40		ДБФ, 2							

№4-17-А-50	0,2	Ацетон, 2	40 мл, 0,20 мас.% ДСН	50	24	Стирол – 0,15 мл; МАК – 0,5 мл; ДВБ – 0,5; АИБН – 0,025 г; 30 мл 0,1 мас.% ДСН; 20 мкл Спан-80; перемешивание 30 мин	50	1,5	70, 150 об/мин, 18 ч	
№4-316-А-50	0,2	Ацетон, 2	40 мл, 0,25 мас.% ДСН		24					
№4-02-Д-50	0,2	ДБФ, 2	40 мл, 0,25 мас.% ДСН		1					
№4-05-А-50	0,1	Ацетон, 1	10 мл, 0,25 мас.% ДСН		24					
№4-17-Д-50	0,2	ДБФ, 2	40 мл, 0,20 мас.% ДСН	50	24	Стирол – 0,2 мл; АА – 0,5 мл; ДВБ – 0,5; АИБН – 0,05 г; 30 мл 0,1 мас.% ДСН; 20 мкл Спан-80; перемешивание 30 мин	50	1,5	70, 150 об/мин, 18 ч	
№4-02-А-50		Ацетон, 2	40 мл, 0,25 мас.% ДСН		1					
№5-17-А-40	0,2	Ацетон, 2	40 мл 0,20 мас.% ДСН	40	1,5	Стирол – 0,3 мл; АА – 0,3 мл; ММА – 0,2 мл; ДВБ – 0,5; АИБН – 0,05 г; 20 мл 0,1 мас.% ДСН; 20 мкл Спан-80; перемешивание 20 мин	40	15	70, 150 об/мин, 18 ч	
№5-17-Д-40	0,2	ДБФ, 2								
№5-17-Т-40	0,2	ТГФ, 2								
№5-316-А-40	0,2	Ацетон, 2		40			40	15		
№5-316-Д-40	0,2	ДБФ, 2								15
№5-316-Т-40	0,2	ТГФ, 2								15
№5-02-Т-40	0,12	ТГФ, 1	25 мл 0,20 мас.% ДСН	40	1,5	Стирол – 0,15 мл; АА – 0,15 мл; ММА – 0,1 мл; ДВБ – 0,25 мл; АИБН – 0,025 г; 20 мл 0,1 мас.% ДСН; 20 мкл Спан 80; перемешивание 20 мин	40	15	70, 150 об/мин, 18 ч	
№5-05-Д-40	0,1	ДБФ, 1								
№6-17-А-40	0,25	Ацетон, 2	40 мл 0,20	40	1	Стирол – 0,5 мл; АА – 0,2 мл; ММА – 0,4 мл; ДВБ – 0,4 мл; АИБН – 0,05 г; 25 мл 0,25 мас.%	40	17	70, 140 об/мин, 18 ч	
№6-17-Д-40	0,25	ДБФ, 2								

№6-316-А-40	0,25	Ацетон, 2	мас.% ДСН			ДСН; 10 мкл Спан 80; перемешивание 20 мин			
№6-316-Д-40	0,25	ДБФ, 2							
№6-31п-А-40	0,25	Ацетон, 2							
№6-02-Д-40	0,25	ДБФ, 2							
№7-02-Д-25	0,2	ДБФ, 0,2	40 мл 0,20 мас.% ДСН	25	0,17	Стирол – 0,4 мл; АА – 0,2 мл; ММА – 0,3 мл; ДВБ – 0,4 мл; АЦВК – 0,01 г; 20 мл 0,25 мас.% ДСН; 20 мкл Спан-80; перемешивание 20 мин, 100 мкл водного раствора NH ₃	40	1	70, 150 об/мин, 18 ч
№7-02-Т- 25_АЦВК	0,2	ТГФ, 0,2							
№7-02-Т- 25_АИБН	0,2	ТГФ, 0,2	40 мл 0,20 мас.% ДСН	25	0,17	Стирол – 0,4 мл; АА – 0,3 мл; ДВБ – 0,4 мл; АИБН – 0,02 г; 15 мл 0,25 мас.% ДСН; 20 мкл Спан-80; перемешивание 20 мин	40	1	70, 150 об/мин, 18 ч
№7-17-А-25	0,25	Ацетон, 0,2							
№7-17-Д-25	0,25	ДБФ, 0,2							
№7-316-А-25	0,2	Ацетон, 0,2							
№8-17-Д-25 (1)	0,25	ДБФ, 1	45 мл раствора 0,20 мас.%	25	0,17	Стирол – 0,5 мл; МАК – 0,5 мл; ММА – 0,5 мл; ДВБ – 0,5 мл; АИБН – 0,04 г; 10 мл 0,25 мас.% ДСН; 80 мкл Спан-80; перемешивание 20 мин	30	15	70, 150 об/мин, 18 ч
№8-17-Д-25 (0.2)		ДБФ, 0,2							

Приложение И

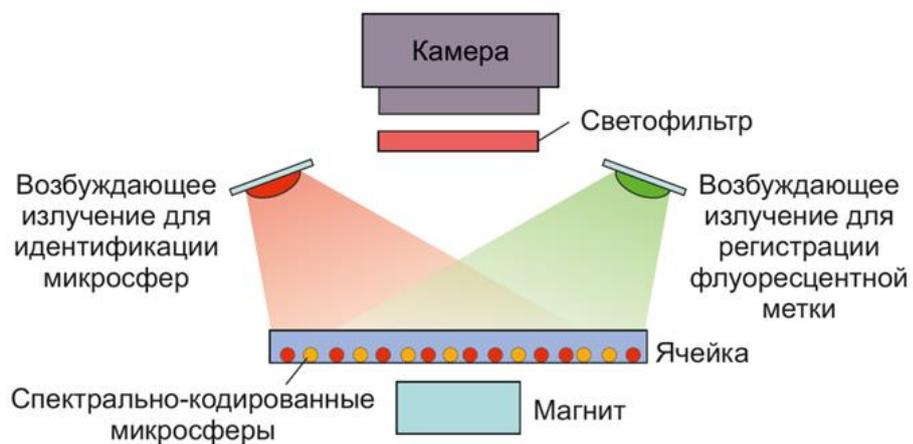


Рисунок И.1 Схема планарного иммуноанализа на основе флуоресцентных магнитных микросфер



Рисунок И.2 Прибор для мультиплексного иммунологического анализа

Приложение К

Таблица К.1 Статистические данные по размерам ПС частиц, полученные из обработки РЭМ изображений методом глубокого машинного обучения

Образец (мас.% ПВП)	Число измеренных частиц	Средний диаметр, мкм	Медиана диаметра, мкм	Мода диаметра, мкм	Среднее линейное отклонение, мкм	σ , мкм	КВ, %
ПС-ПВП-10e_2,5/9,6/15,4/0	539	3,55	3,70	3,74	0,36	0,73	20
	143	3,40	3,56	3,60	0,38	0,85	25
	54	3,34	3,60	3,61	0,62	1,12	34
ПС-ПВП-40e_2,5/9,6/15,4/0	19	2,61	2,60	2,65	0,04	0,04	2%
	91	2,68	2,70	2,72	0,06	0,14	5%
	261	2,64	2,71	2,68	0,08	0,19	7%
ПС-ПВП-360e_2,5/9,6/15,4/0	245	2,97	3,17	3,55	0,62	0,75	25%
	63	2,99	3,03	2,79	0,56	0,68	23%
	17	2,68	2,76	-	0,64	0,80	30%
ПС-ПВП-10e_2,5/21,7/15,4/0	316	2,78	2,80	2,81	0,07	0,16	6%
	18	2,75	2,74	#Н/Д	0,07	0,09	3%
ПС-ПВП-40e_2,5/21,7/15,4/0	142	1,48	1,47	1,43	0,06	0,07	5%
	76	1,46	1,45	1,45	0,07	0,08	6%
ПС-ПВП-360e_2,5/21,7/15,4/0	104	1,15	1,30	1,34	0,23	0,28	24%
	204	1,20	1,28	1,29	0,14	0,22	19%
ПС-ПВП-10e_2,5/14,6/15,4/0	253	3,39	3,59	3,65	0,40	0,67	20%
ПС-ПВП-40e_2,5/14,6/15,4/0	58	2,18	2,19	2,17	0,03	0,04	2%
	333	2,13	2,14	2,14	0,07	0,14	7%
ПС-ПВП-360e_2,5/14,6/15,4/0	207	1,60	1,61	1,65	0,04	0,06	4%
ПС-ПАК-150e_2,5/9,6/15,4/0	533	2,76	3,13	3,25	0,53	0,61	22%
ПС-ПВС-67e_1,5/2,5/8,0/0	255	2,00	2,14	2,16	0,50	0,61	31%

Приложение Л

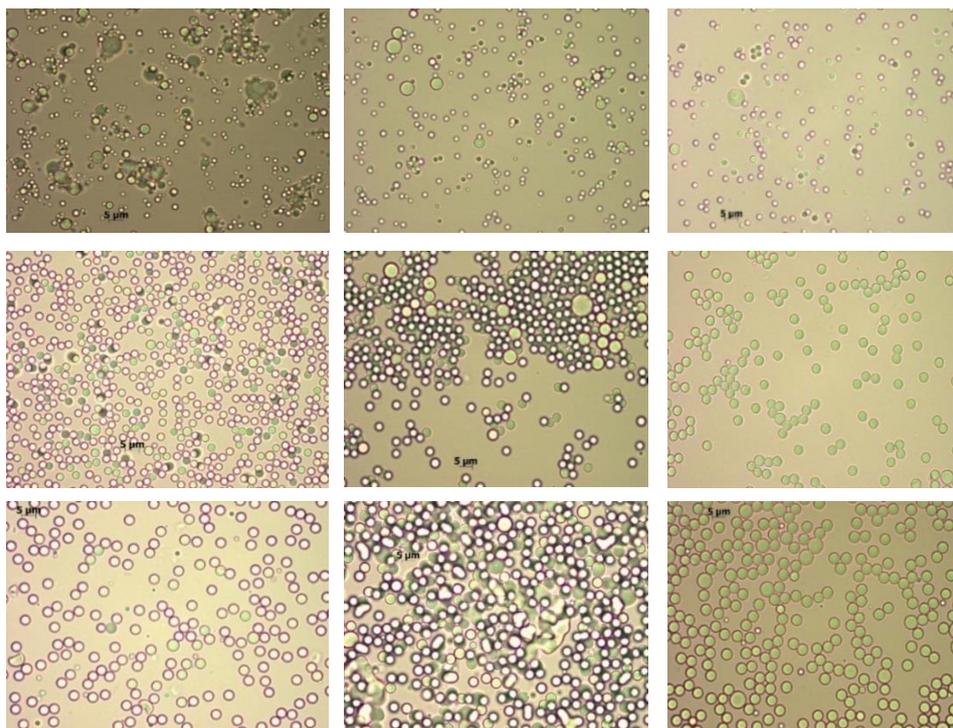


Рисунок Л.1 Снимки оптической микроскопии образца ПС-ПВП-10е_2,5/9,6/15,4/0 на 17, 32, 62, 122, 182, 242, 280, 420 и 1440 минутах после начала инициирования (сверху вниз и слева направо)

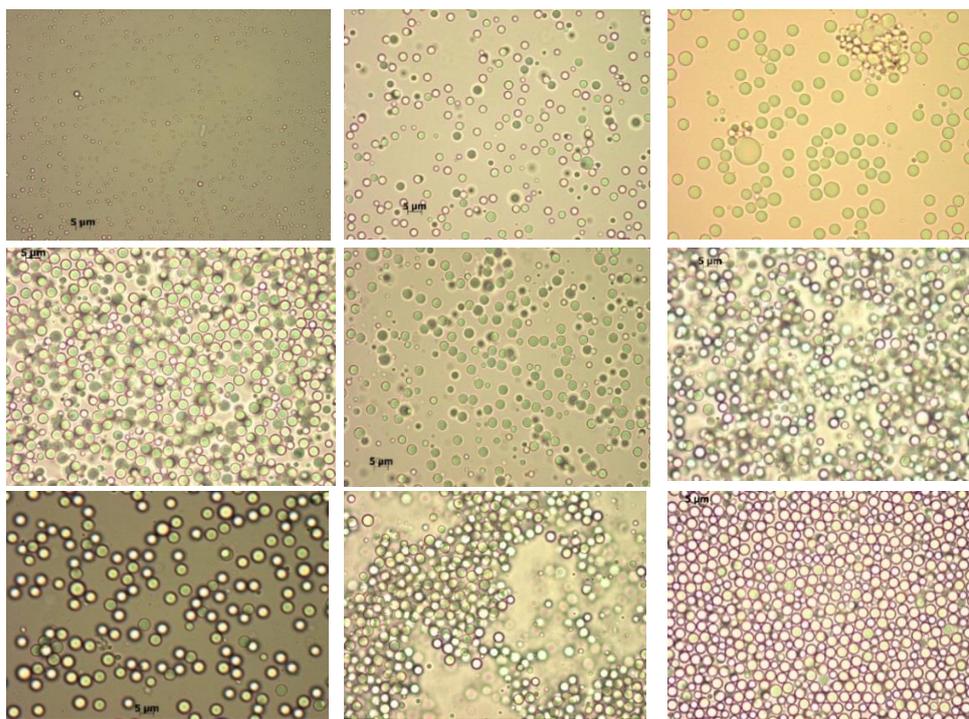


Рисунок Л.2 Снимки оптической микроскопии образца ПС-ПВП-360е_2,5/9,6/15,4/0 на 17, 32, 62, 122, 182, 242, 280, 420 и 1440 минутах после начала инициирования (сверху вниз и слева направо)

Приложение М

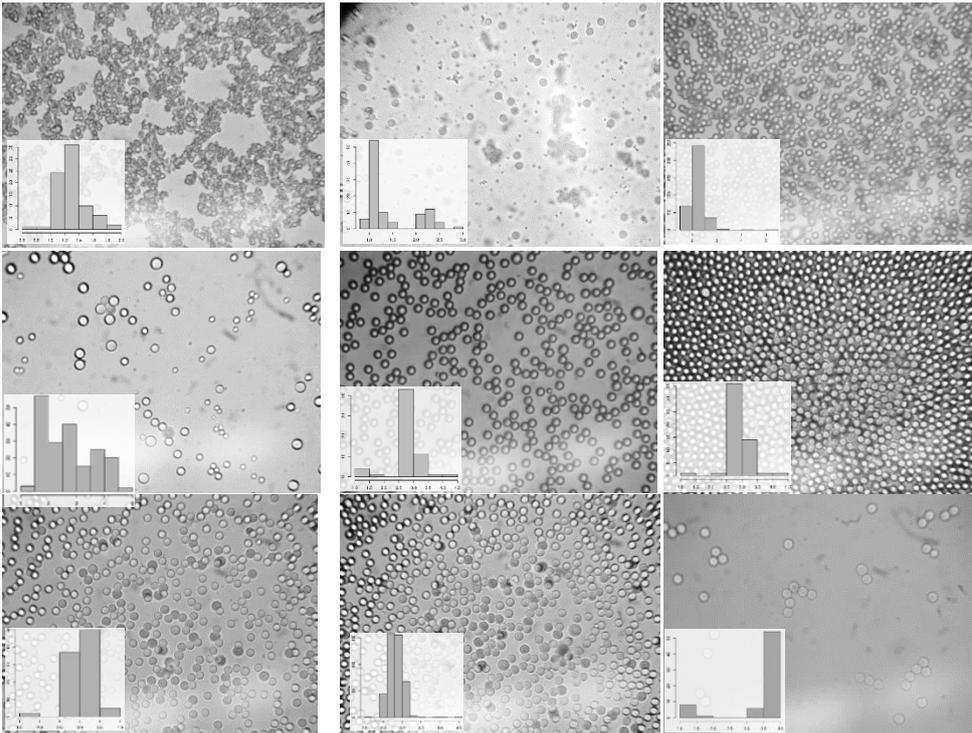


Рисунок М. 1 Снимки оптической микроскопии образца ПС-ПВП-10e_2,5/21,7/15,4/0 (1000x) на 70, 140, 195, 270, 1260, 1360, 1500, 1680, 2760 минутах

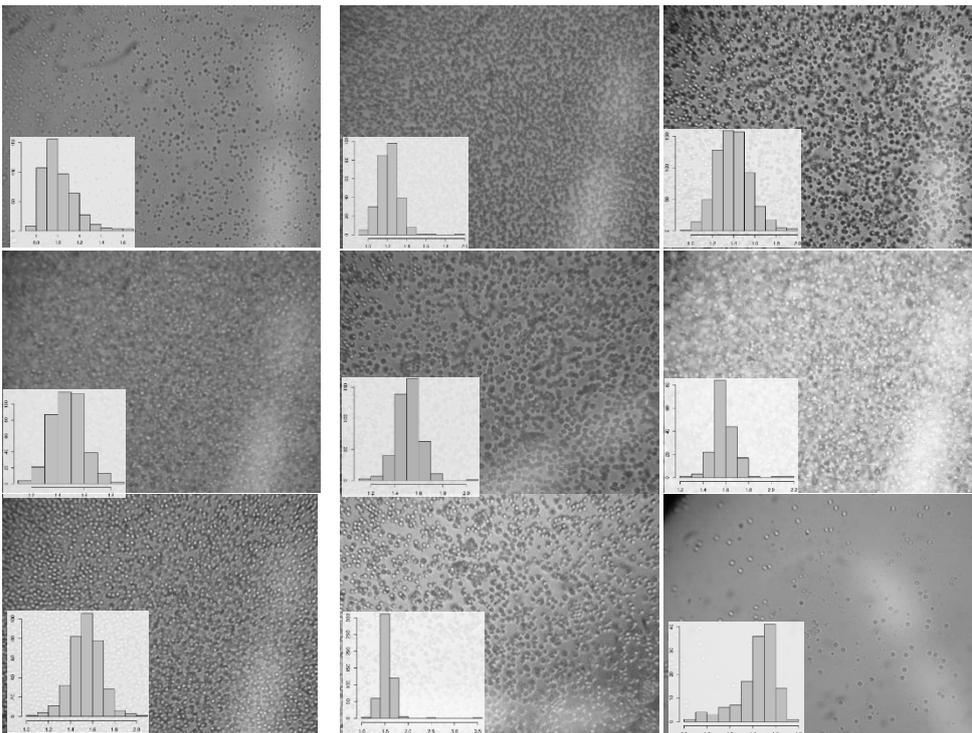


Рисунок М. 2 Снимки оптической микроскопии образца ПС-ПВП-40e_2,5/21,7/15,4/0, (1000x) на 70, 140, 195, 270, 1260, 1360, 1500, 1680, 2760 минутах после начала иницирования (сверху вниз и слева направо)

Приложение М (продолжение)

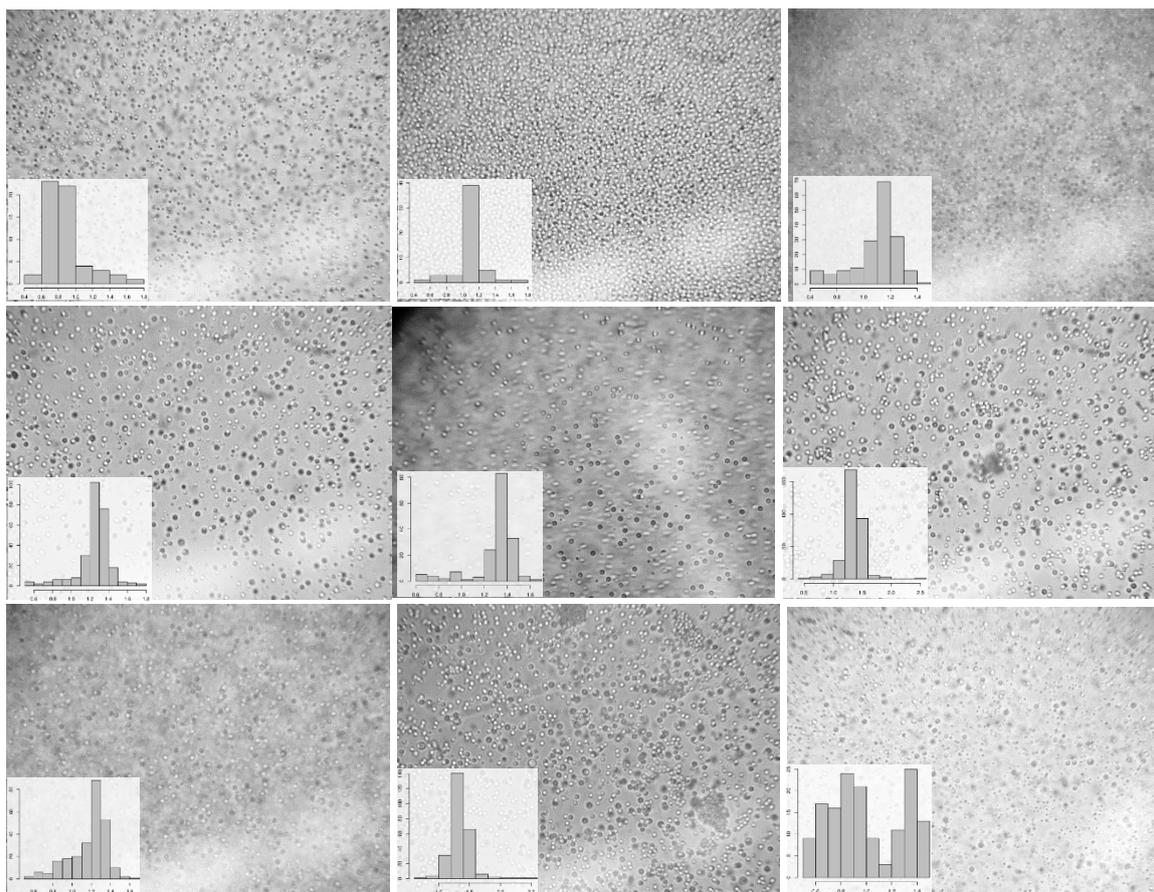


Рисунок М. 3 Снимки оптической микроскопии образца ПС-ПВП-360е_2,5/21,7/15,4/0 (1000x) на 70, 140, 195, 270, 1260, 1360, 1500, 1680, 2760 минутах после начала инициирования (сверху вниз и слева направо)

Приложение М (продолжение)

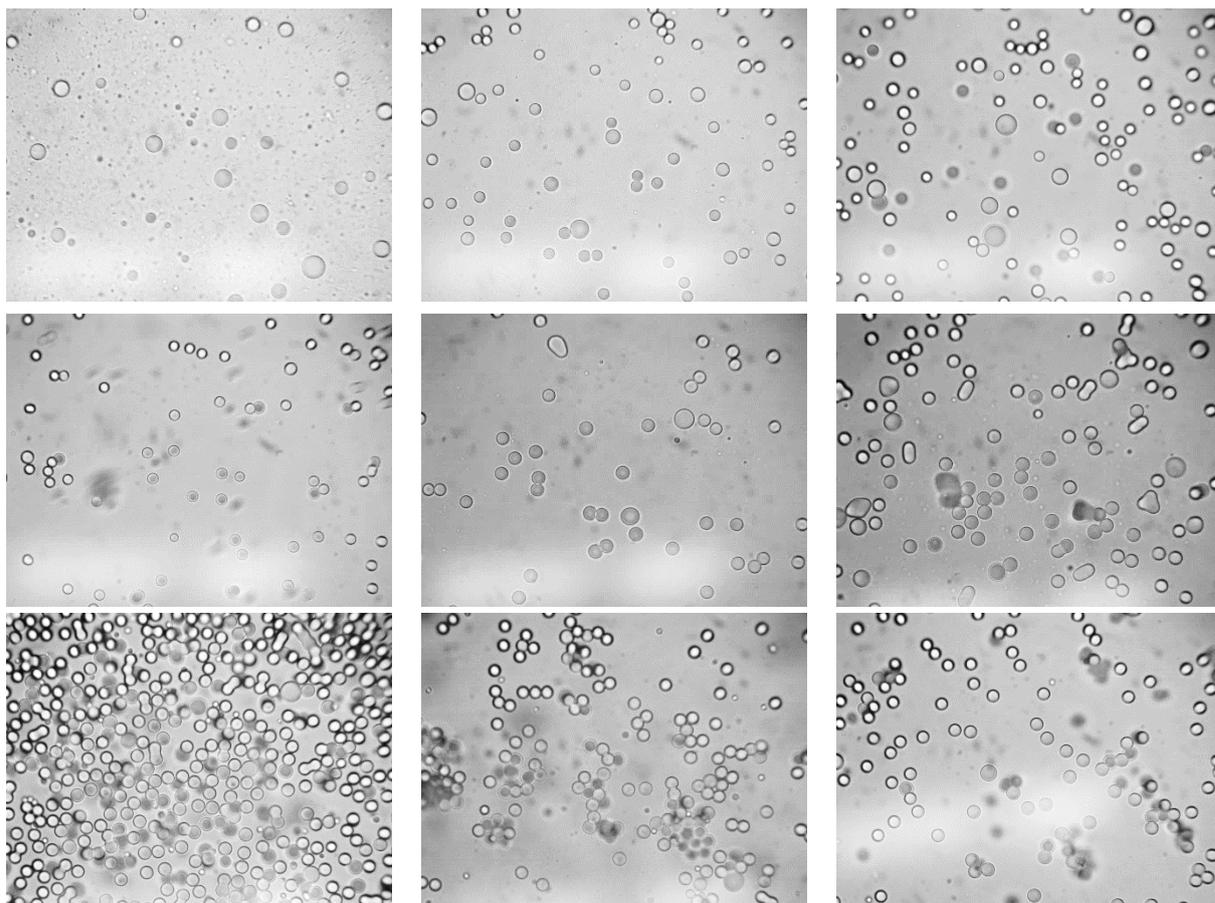


Рисунок М. 4 Снимки оптической микроскопии образца ПС-ПВП-10е_2,5/14,6/15,4/0 (1000х) на 40, 110, 180, 240, 300, 1300, 1440, 1590, 1725 минутах после начала инициирования (сверху вниз и слева направо)

Приложение М (продолжение)

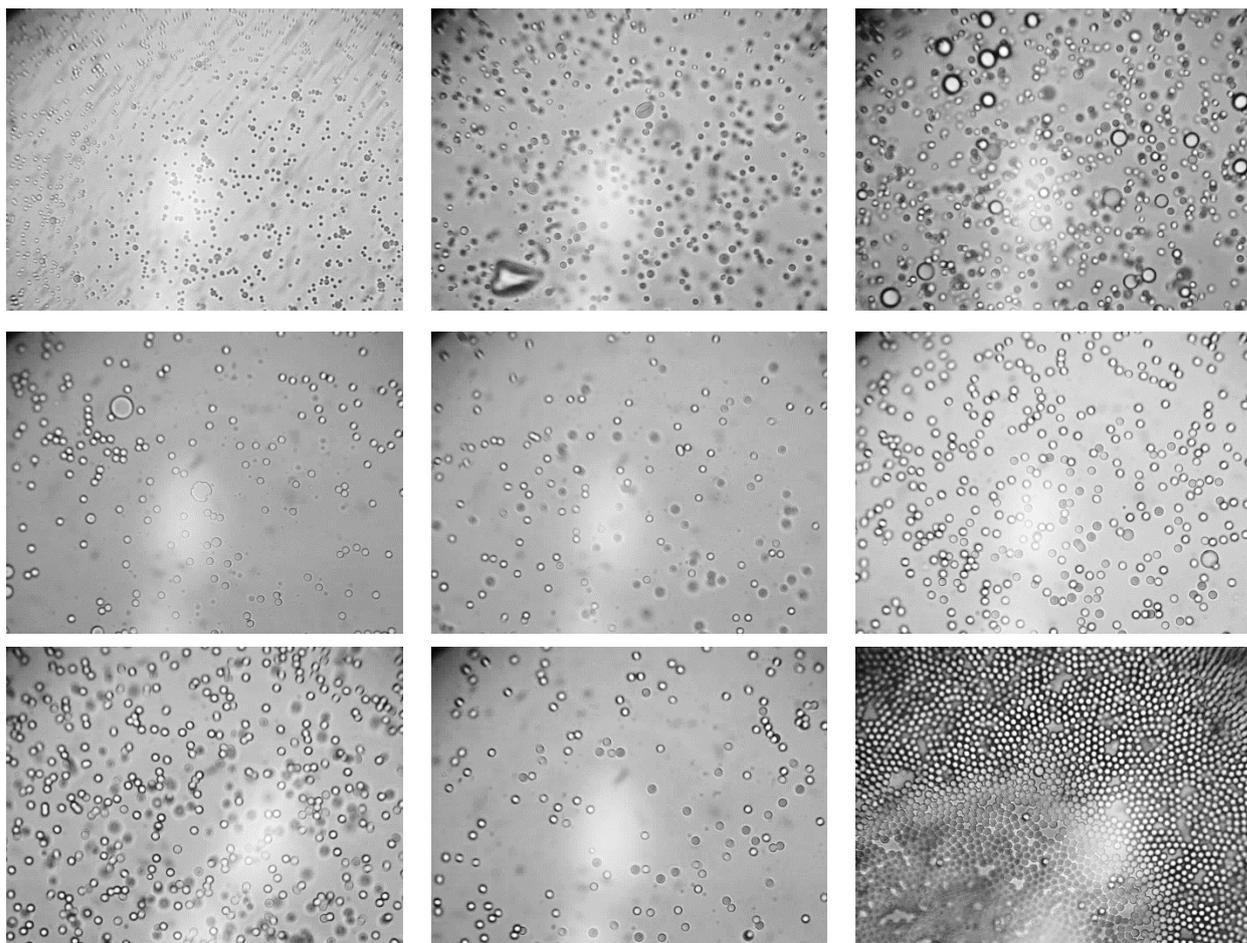


Рисунок М. 5 Снимки оптической микроскопии образца ПС-ПВП-40е_2,5/14,6/15,4/0, (1000х) на 40, 110, 180, 240, 300, 1300, 1440, 1590, 1725 минутах после начала инициирования (сверху вниз и слева направо)

Приложение М (продолжение)

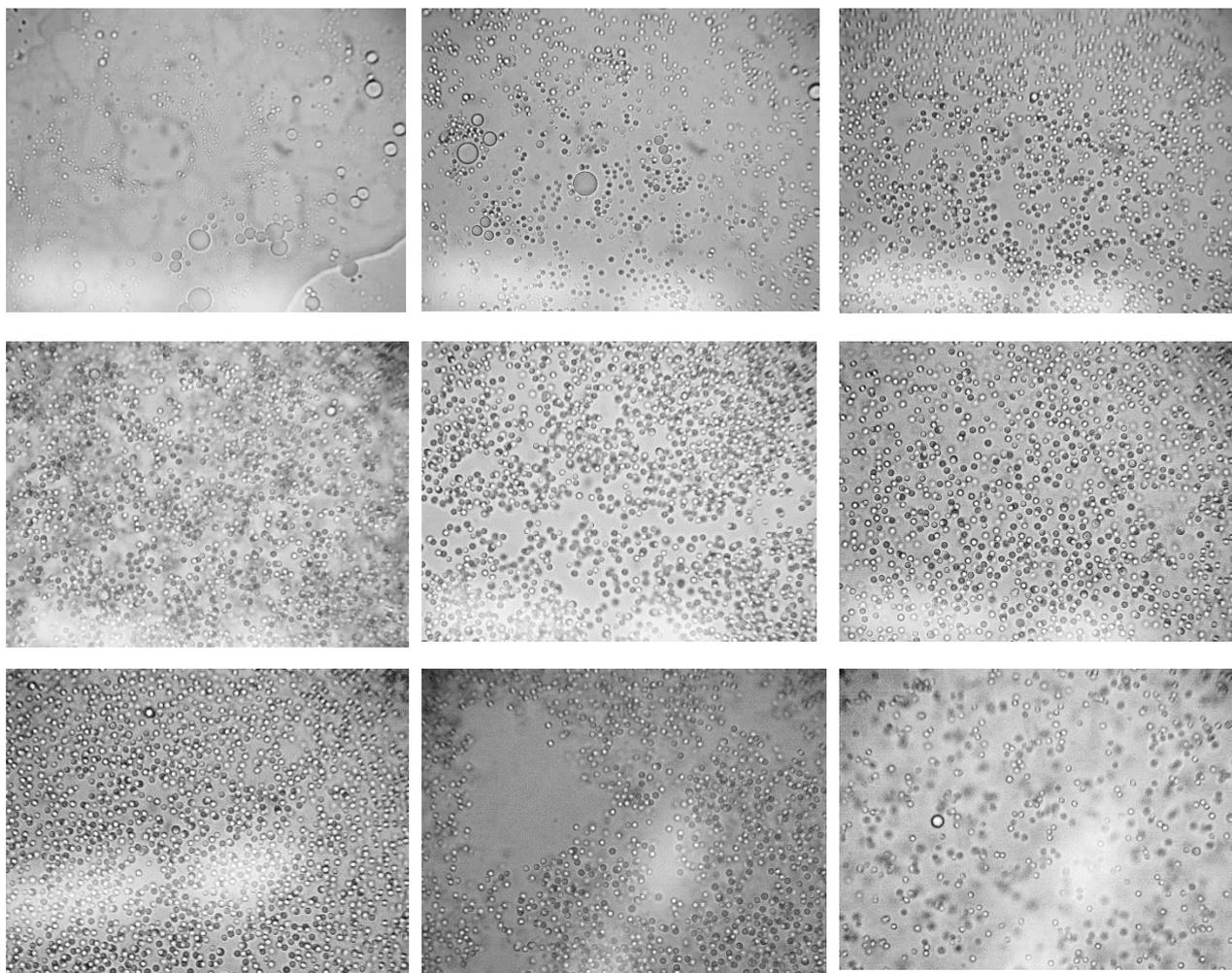


Рисунок М. 6 Снимки оптической микроскопии образца ПС-ПВП-360е_2,5/14,6/15,4/0, (1000х) на 40, 110, 180, 240, 300, 1300, 1440, 1590, 1725 минутах после начала инициирования (сверху вниз и слева направо)

Приложение Н

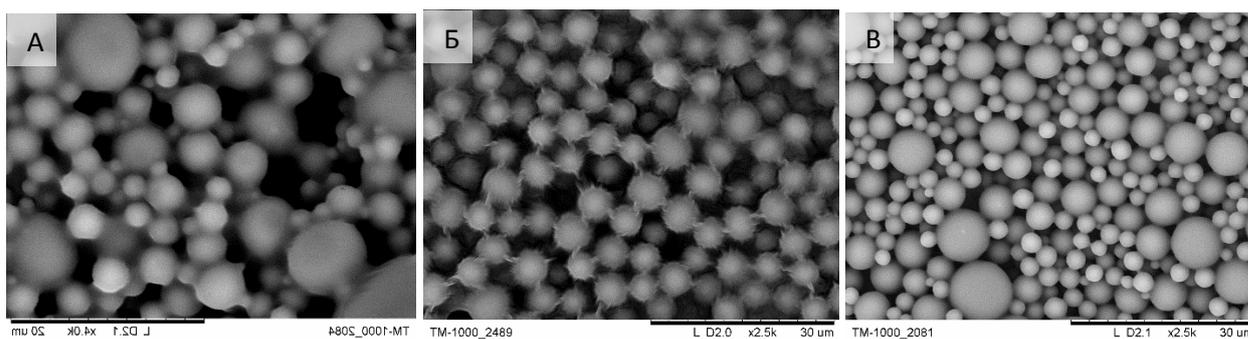


Рисунок Н. 1 Снимки оптической микроскопии образцов ПС, полученных в бутаноле-1: А – ПС-ПВП-10b_2,5/9,6/15,4/0; Б – ПС-ПВП-40b_2,5/9,6/15,4/0; В – ПС-ПВП-360b_2,5/9,6/15,4/0.

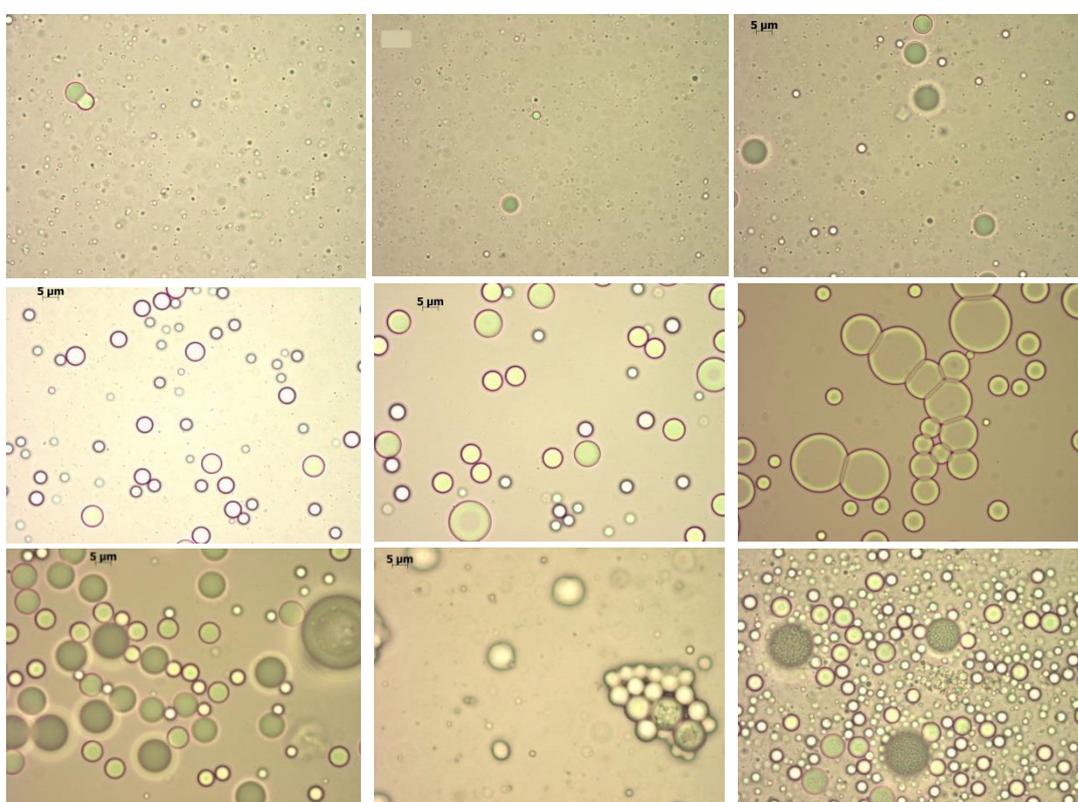


Рисунок Н. 2 Снимки оптической микроскопии образца ПС-ПВП-10b_2,5/9,6/15,4/0 (1000x) на 17, 32, 62, 122, 182, 242, 300, 1260, 1345 минутах после начала иницирования (сверху вниз и слева направо)

Приложение Н (продолжение)

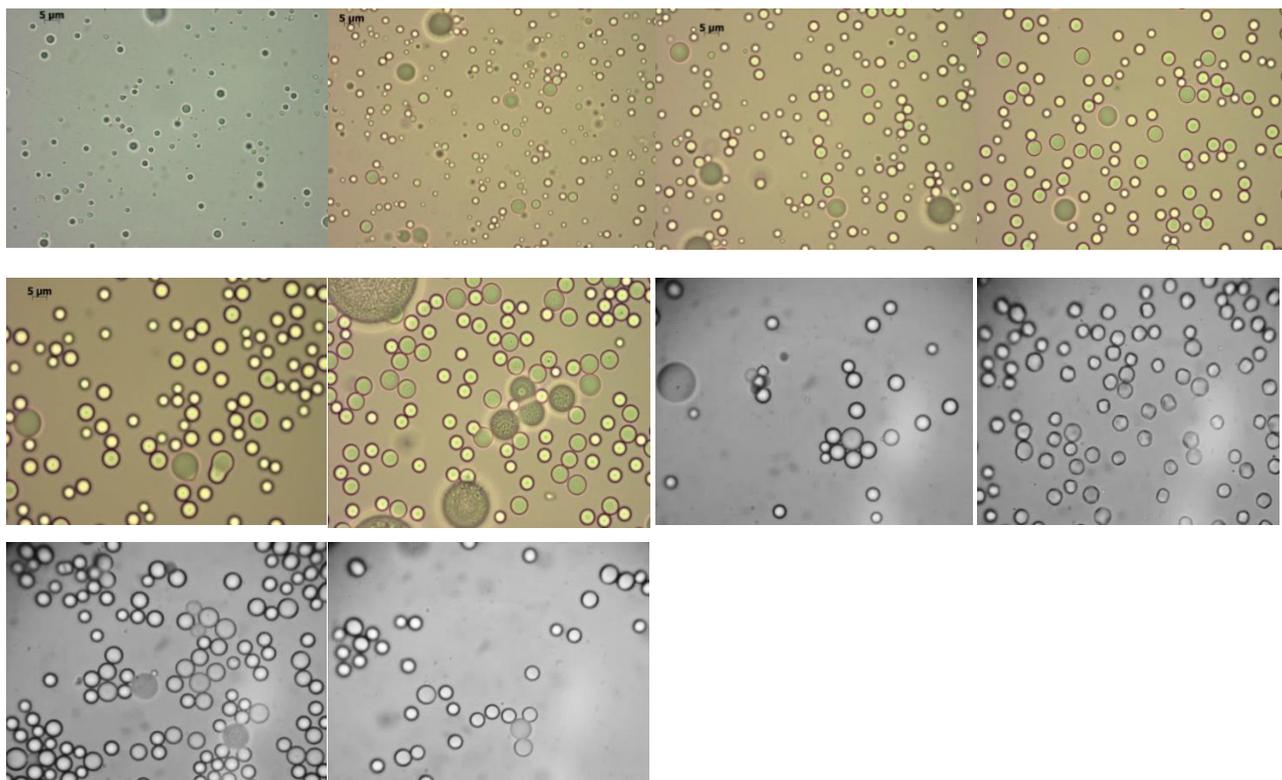


Рисунок Н. 3 Снимки оптической микроскопии образца ПС-ПВП-40b_2,5/9,6/15,4/0 (1000x) на: 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 990, 1040, 1100 минутах после начала инициирования (сверху вниз и слева направо)

Приложение Н (продолжение)

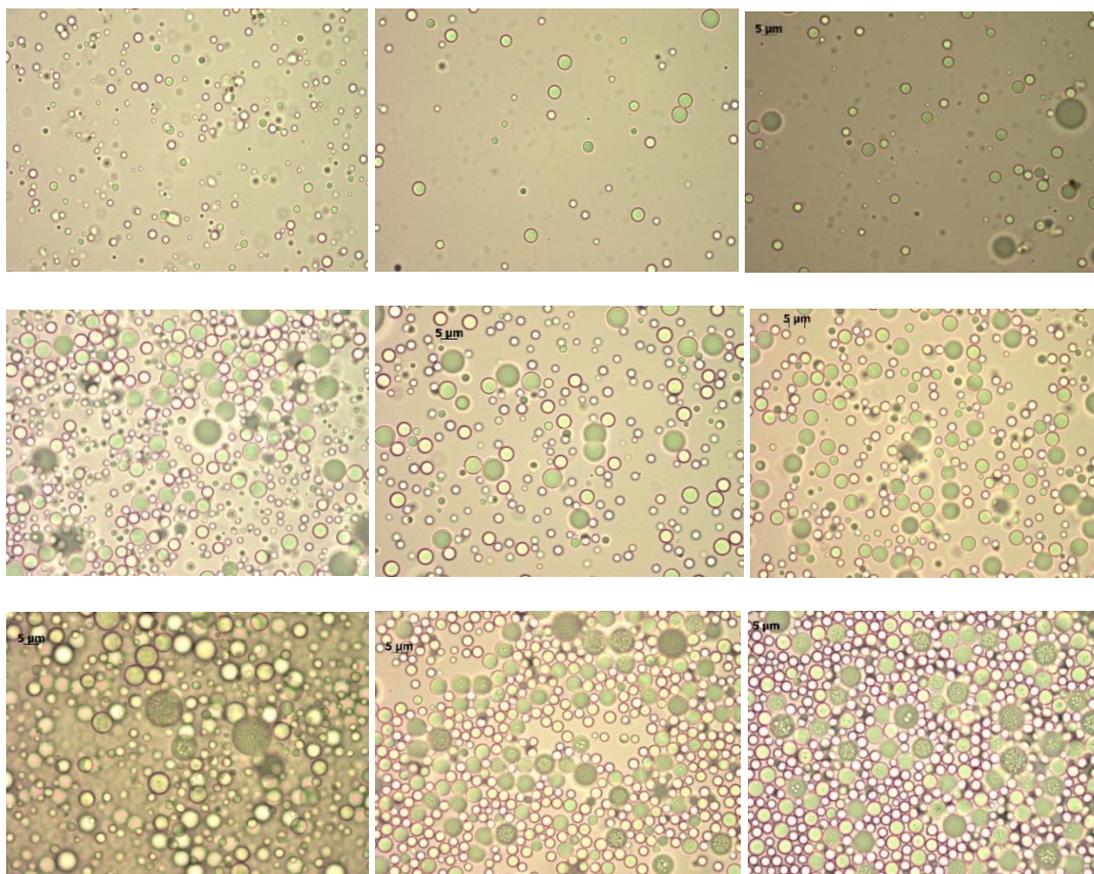


Рисунок Н. 4 Снимки оптической микроскопии образца ПС-ПВП-360b_2,5/9,6/15,4/0 (1000x) на: 17, 32, 62, 122, 182, 242, 300, 1260, 1345 минутах после начала инициирования (сверху вниз и слева направо)

Приложение П

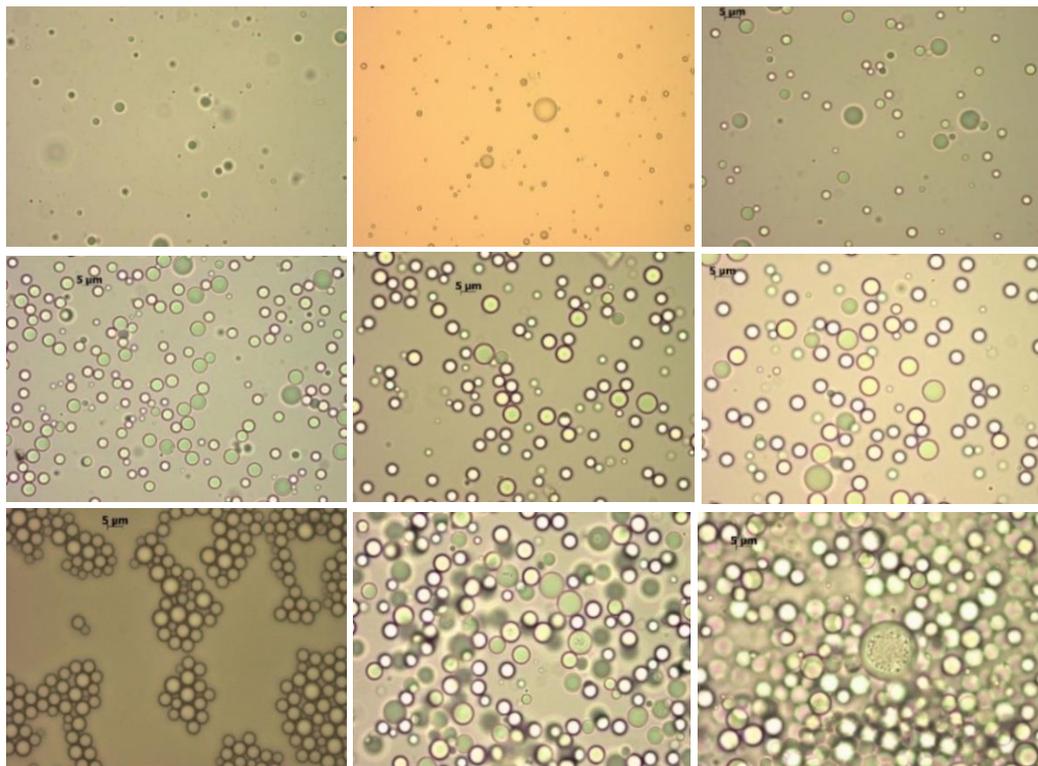


Рисунок П.1 Снимки оптической микроскопии образца ПС-ГПЦ-100е_2,5/9,6/15,4/0 (1000х) на: 17, 32, 62, 122, 182, 242, 280, 420, 1440 минутах после начала инициирования (сверху вниз и слева направо)

Приложение II (продолжение)

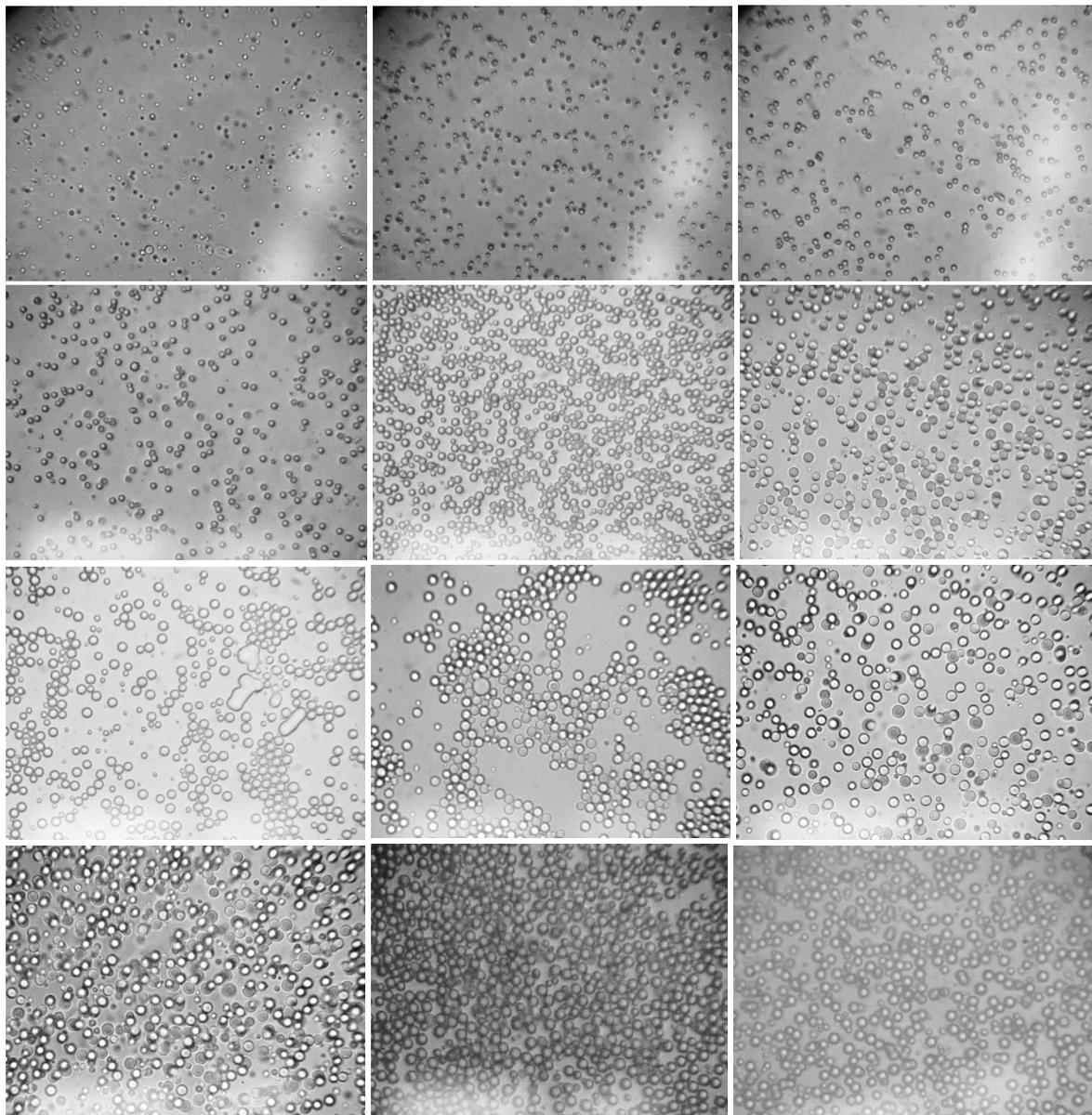


Рисунок П.2 Снимки оптической микроскопии образца ПС-ПАК-150е_2,5/9,6/15,4/0 (1000x) на: 13, 25, 41, 60, 120, 180, 240, 302, 360, 430, 1395, 1415 минутах после начала инициирования (сверху вниз и слева направо)

Приложение II (продолжение)

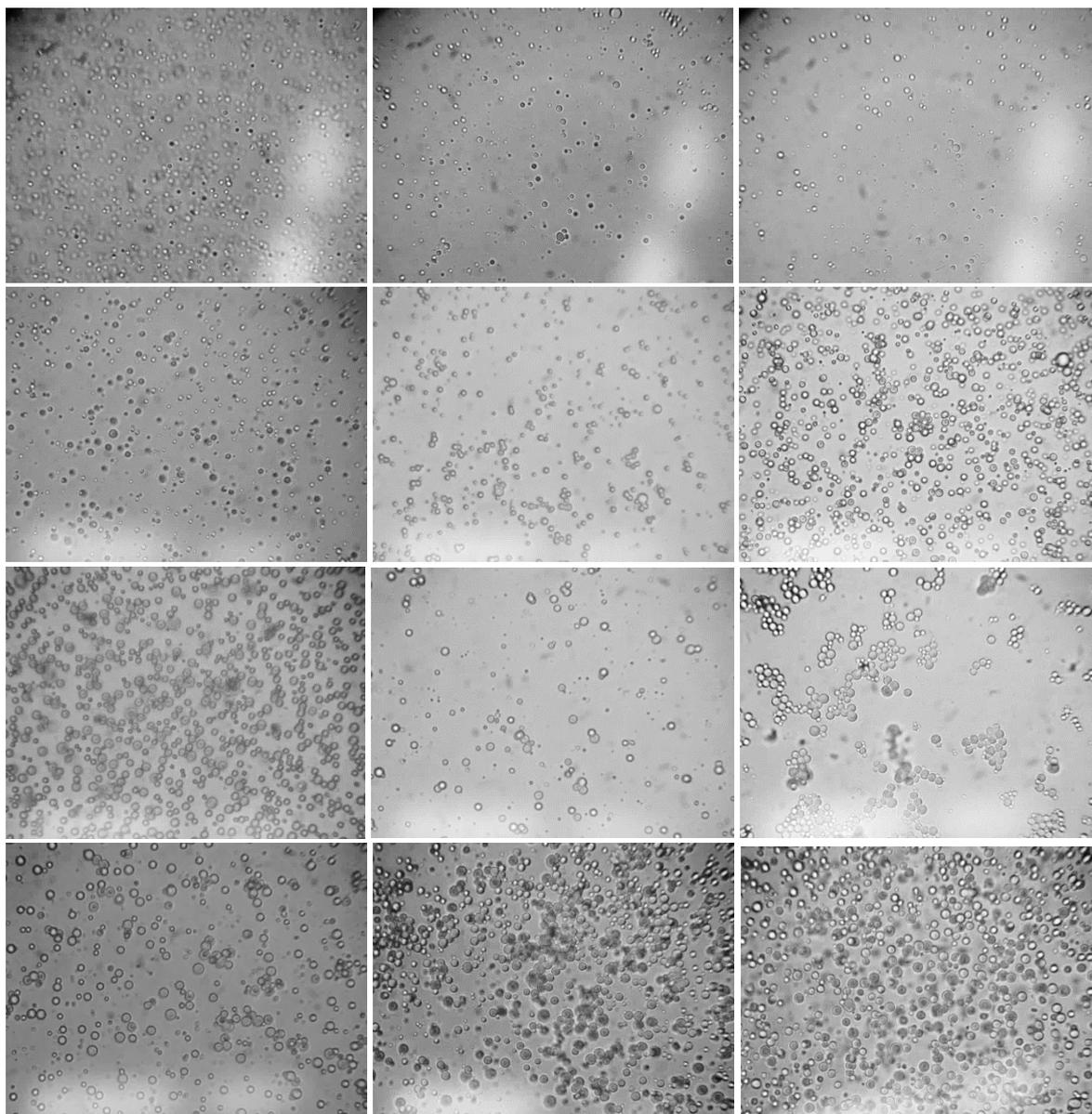


Рисунок П.3 Снимки оптической микроскопии образца ПС-ПВС-67e_1,5/2,5/8,0/0 (1000x)
на: 13, 25, 41, 60, 120, 180, 240, 302, 360, 430, 1395, 1415 минутах после начала
инициирования (сверху вниз и слева направо)

Приложение Р

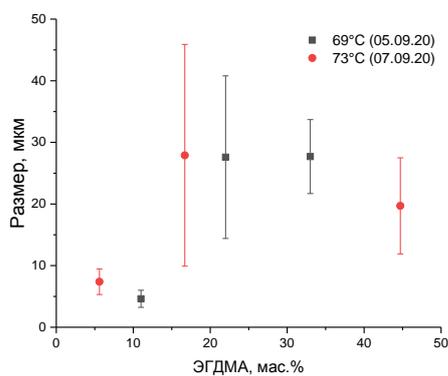


Рисунок Р. 1 Размер ПММА-ЭГДМА частиц, полученных в этаноле в зависимости: от содержания ЭГДМА (мас.%) в смеси мономеров

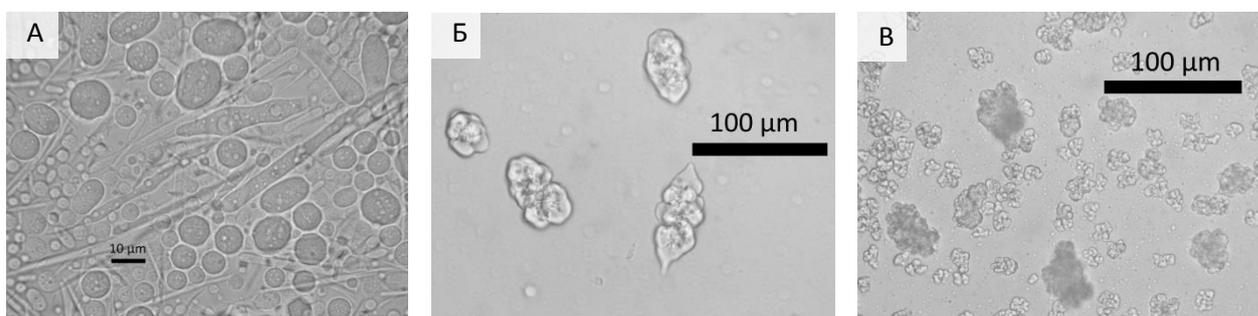


Рисунок Р. 2 Снимки оптической микроскопии образцов частиц ПММА/ПЭГДМА: ПММА-ПВП-40e_2,0/26,6/9,1/5,6, 1000x (А); ПММА-ПВП-40e_2,0/26,6/9,1/16,7, 400x (Б); ПММА-ПВП-40e_2,0/26,6/9,1/44,7, 400x (В).

Приложение С

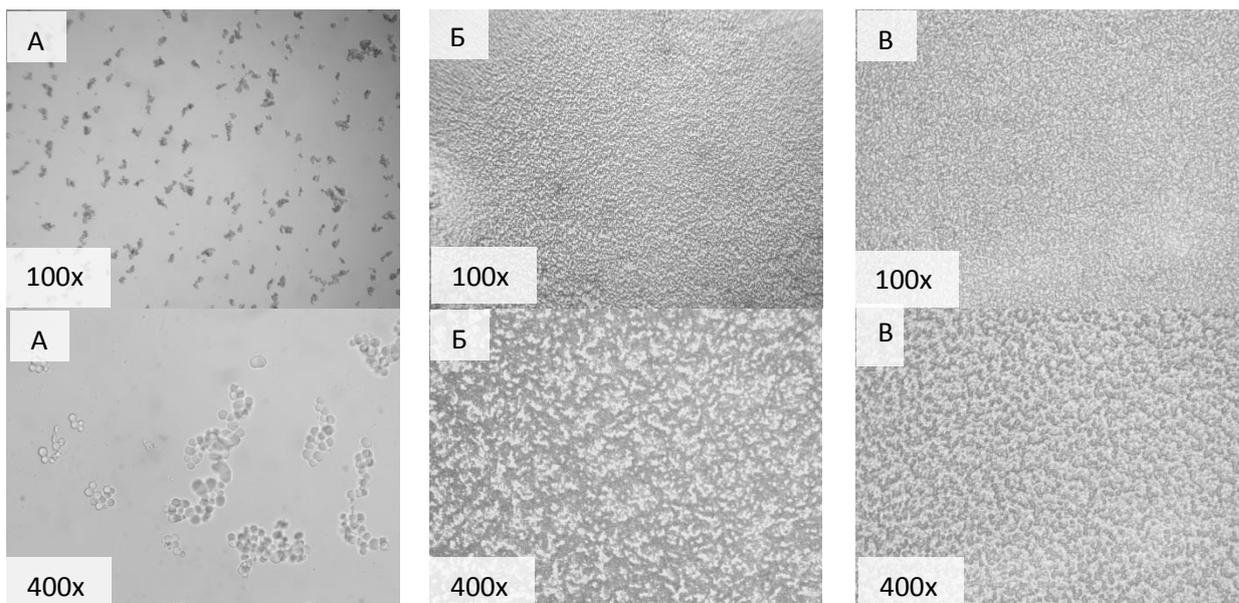


Рисунок С. 1 Снимки оптической микроскопии образцов: ПММА-ПВП-40e_2,0/26,6/4,5/23, ДЭГДМА (А); ПММА-ПВП-40e_2,0/26,6/4,5/23, ТЭГДМА (Б); ПММА-ПВП-40e_2,0/29,1/8,3/22, ЭГДМА (В)

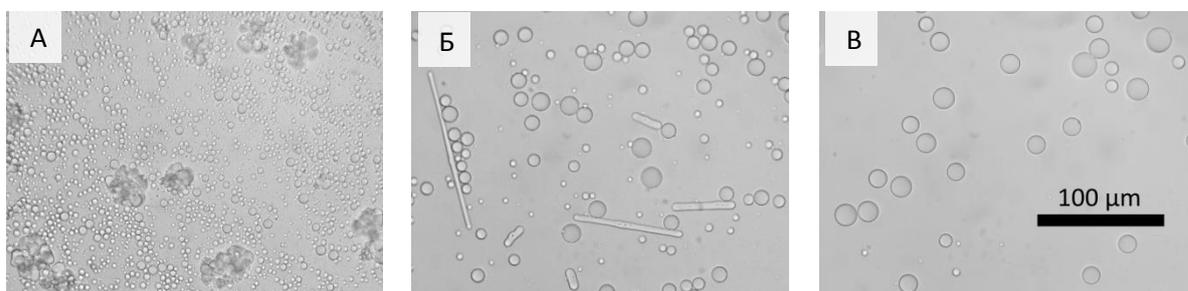


Рисунок С. 2 Снимки оптической микроскопии образцов: ПММА-ПВП-40e_2,0/26,6/4,5/22, ЭГДМА (А); ПММА-ПВП-40e_2,0/26,6/4,5/23, ДЭГДМА (Б); : ПММА-ПВП-40e_2,0/26,6/4,5/21, ТЭГДМА (В). Увеличение на всех снимках – 400х.

Приложение Т

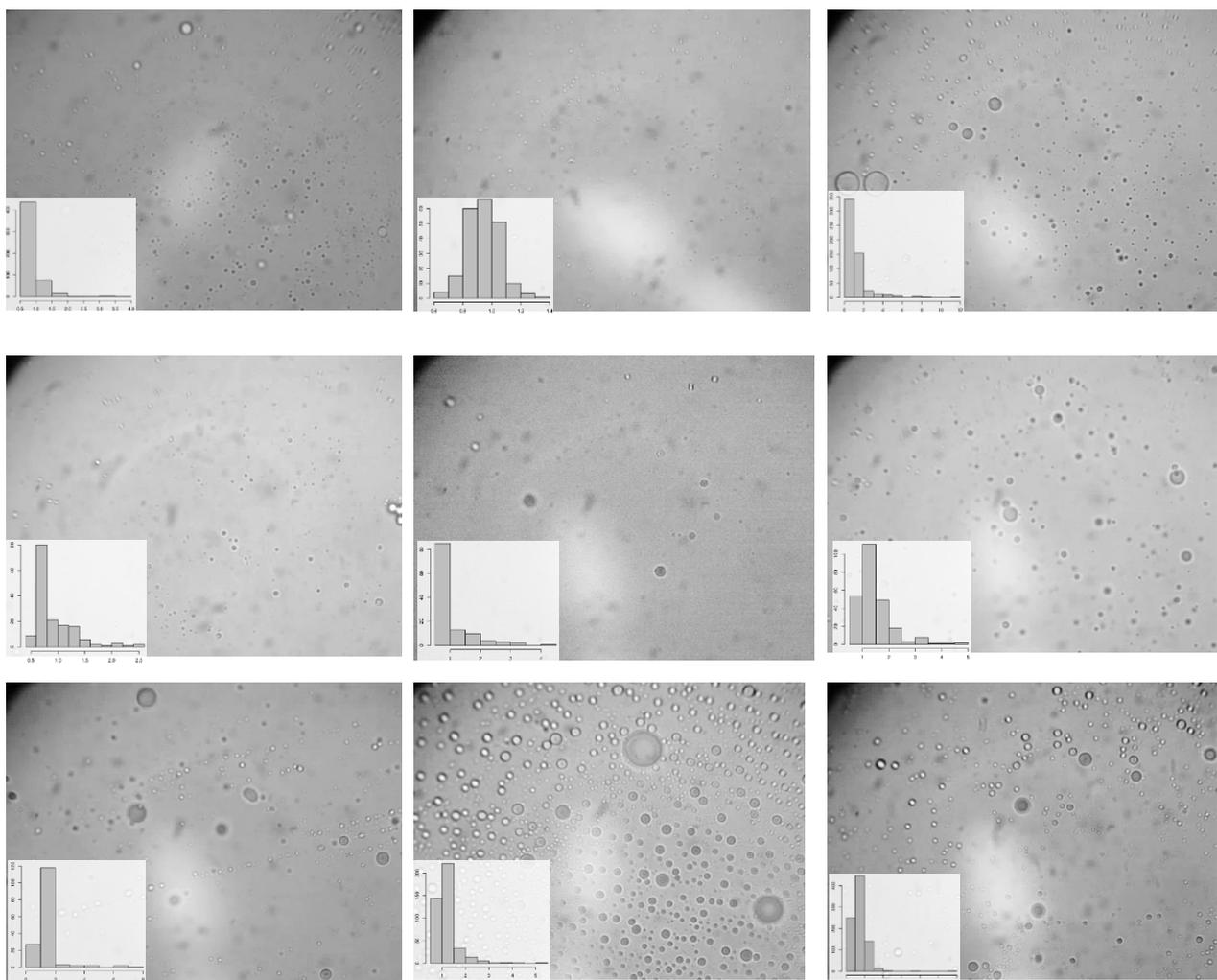


Рисунок Т.1 Снимки оптической микроскопии образца ПДВБ_2,70/2,44 (увеличение – 1000х), полученного методом ОП на 14, 35, 65, 80, 137, 197, 257, 362, 1245 минутах после начала инициирования (сверху вниз и слева направо)

Приложение У

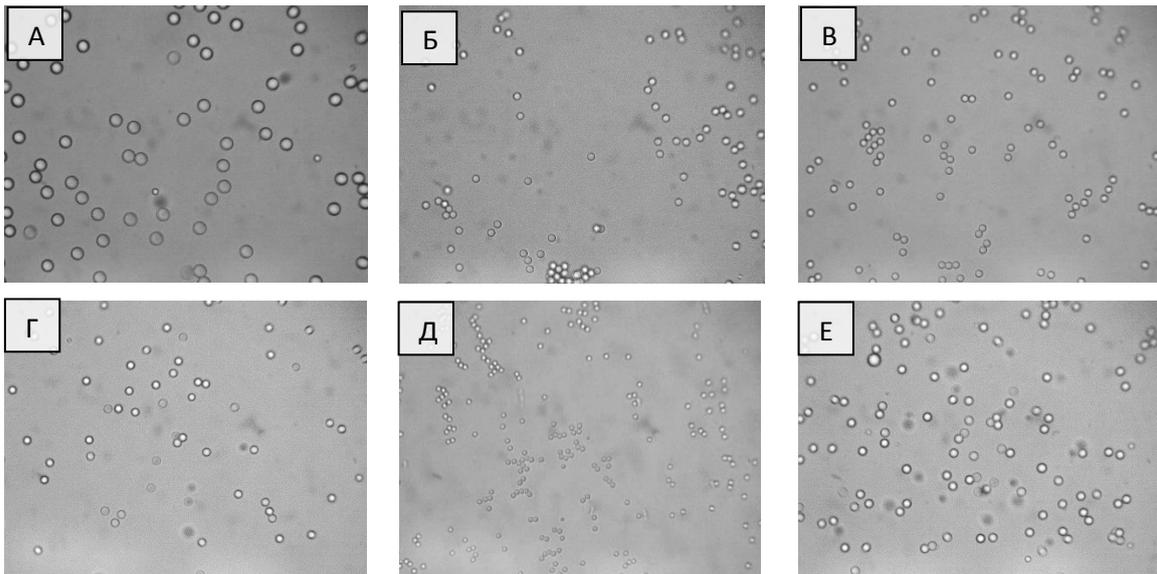


Рисунок У.1 Снимки оптической микроскопии образцов ПС (ядер для двухстадийного набухания), увеличение – 1000х: 17 (А); 02 (Б); 31б (В); 31п (Г); 05 (Д); 01 (Е)

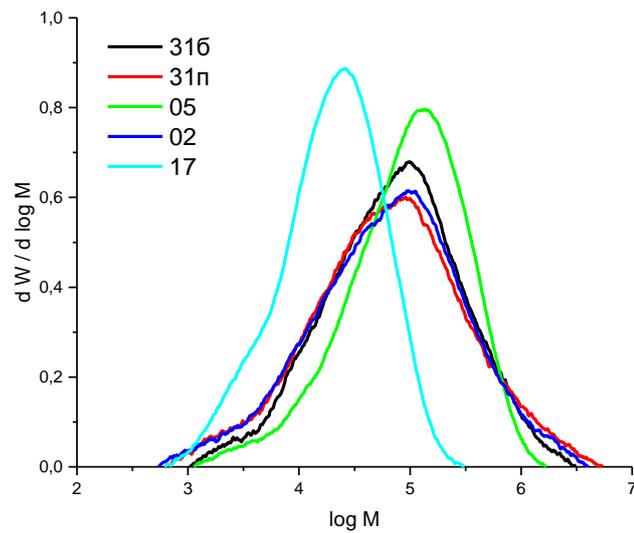


Рисунок У.2 Дифференциальная массовая функция ММР для образцов ПС частиц, полученных методом дисперсионной полимеризации

Приложение Ф

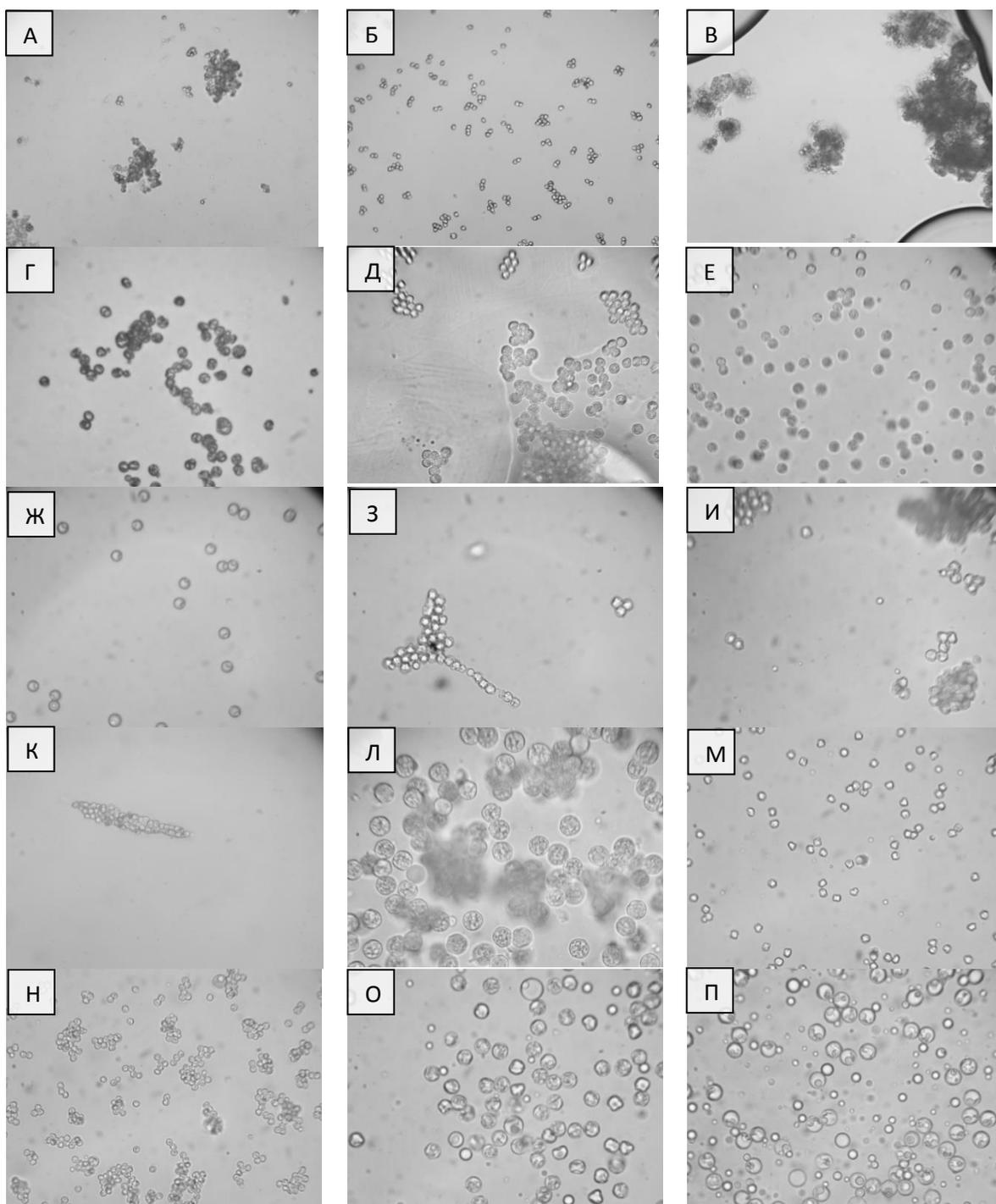


Рисунок Ф.1 Снимки оптической микроскопии образцов полученных двухстадийным набуханием: А – №1-31б-А-30; Б – №1-17-А-30; В – №1-02-А-30 (400х); Г – №2-01-А-35; Д – №2-31б-А-35 (1000х); Е – №3-31б-А-40; Ж – №3-31б-Д-40; З – №3-02-А-40; И – №3-31п-А-40 (1000х); К – №3-17-А-40 (400х); Л – №3-17-Д-40 (1000х); М – №4-31-А-50; Н – №4-05-А-50; О – №4-17-А-50; П – №4-17-Д-50 (1000х).

Приложение Ф (продолжение)

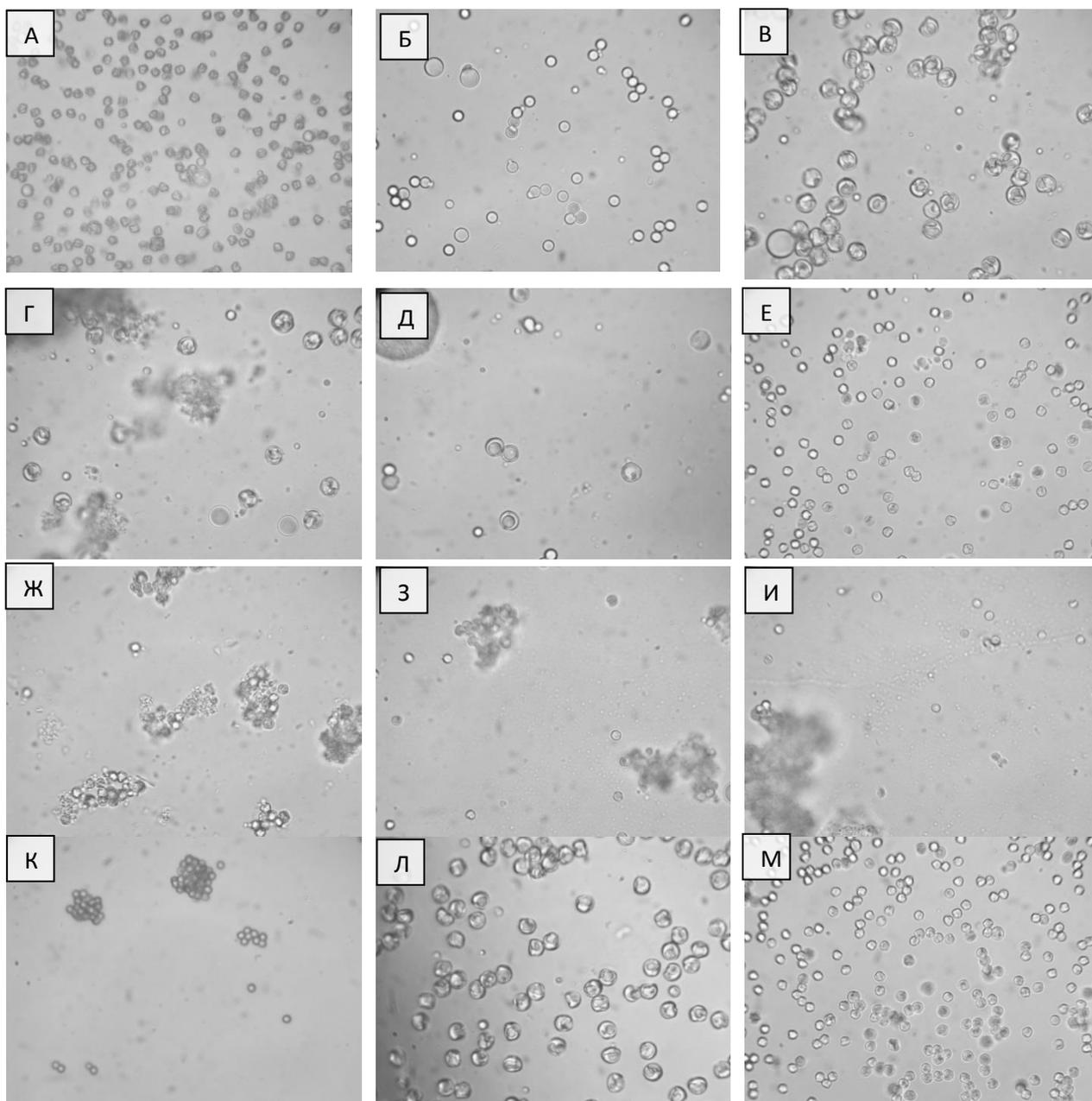


Рисунок Ф. 2 Снимки оптической микроскопии образцов полученных двухстадийным набуханием (1000х): А – №4-02-А-50; Б – №4-02-Д-50; В – №5-17-А-40; Г – №5-17-Т-40; Д – №5-17-Д-40; Е – №5-316-А-40; Ж – №5-316-Т-40; З – №5-316-Д-40; И – №5-05-Д-40; К – №5-02-Т-40; Л – №6-17-А-40; М – №6-316-А-40.

Приложение Ф (продолжение)

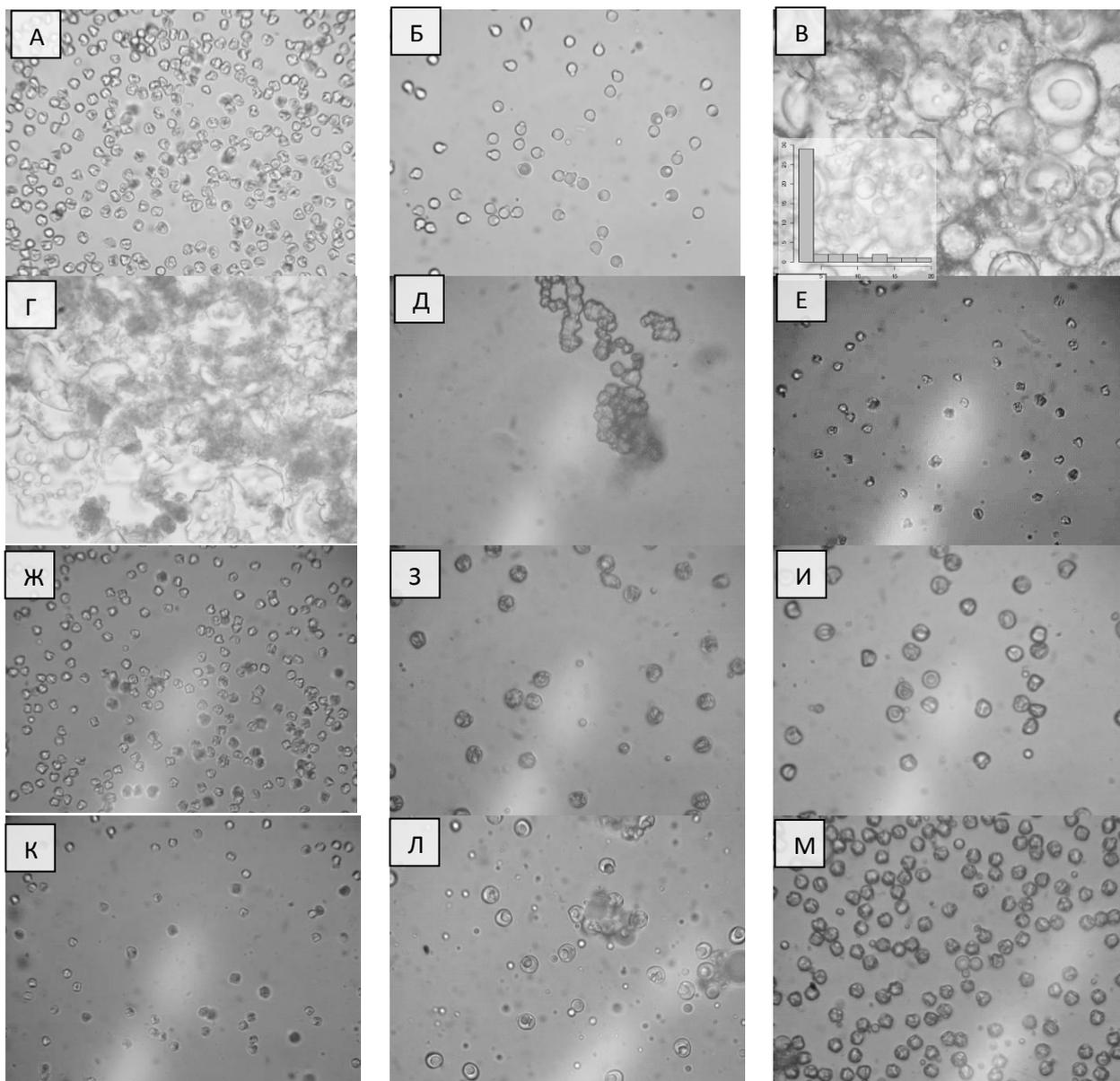
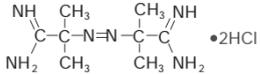
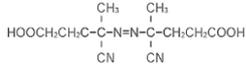
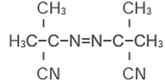
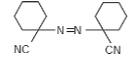


Рисунок Ф. 3 Снимки оптической микроскопии образцов полученных двухстадийным набуханием: А – №6-31п-А-40 (1000х); Б – №6-02-Д-40 (1000х); В – №6-17-Д-40 (400х); Г – №6-31б-Д-40 (400х); Д – №7-02-Д-25 (АЦВК); Е – №7-02-Т-25 (АЦВК); Ж – №7-02-Т-25(АИБН); З – №7-17-А-25 (АИБН); И – №7-17-Д-25 (АИБН); К – №7-31б-Д-25; Л – №8-17-Д-25 (1 мл ДБФ); М – №8-17-Д-25 (0,2 мл ДБФ), 1000х.

Приложение X

Таблица X.1 Свойства инициаторов

Инициатор	Структурная формула	Период полураспада	Растворимость, г/100 г растворителя
АМПАХ		10 часов при 56°C, вода	23.2 (вода) (20-22°C)
АЦВК		10 часов при 69°C, вода, для натриевой соли	Растворим в воде при pH>7, растворим в этаноле и нерастворим в толуоле(20-22°C)
АИБН		10 часов при 65°C, толуол	10 ⁻² мас.%(вода)[232], 29 (ацетон), толуол (7) (20-22°C)
АГКН		10 часов при 88°C, толуол	0.1 (вода), 30 (ацетон), толуол (27) (20-22°C)
АПС	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	130 часов при 50°C при pH = 7, вода	542 г/л в воде (20°C) [277]
БПО		10 часов при 71°C	10 ⁻⁴ мас. %[232]

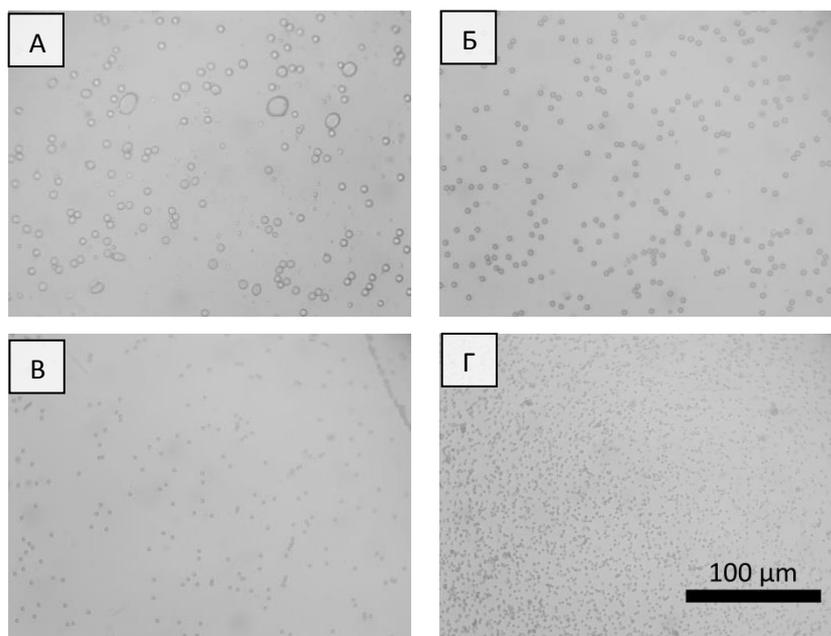


Рисунок X.1 Снимки оптической микроскопии образцов ПС частиц после первой стадии набухания: А – №4-17-Д-50; Б – №4-17-А-50; В – №4-316-А-50; Г – №4-05-А-50. Увеличение на всех снимках – 400х.

Приложение Ц

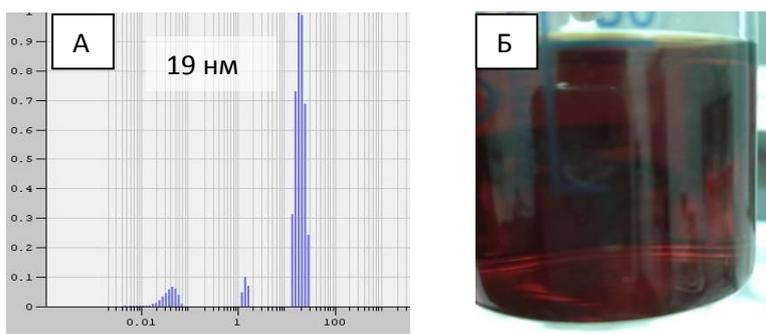


Рисунок Ц.1 Распределение интенсивности (нм), полученное методом ДРС, раствора предшественника образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ р после стадии пептизации (А); Фотография раствора предшественника образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ р после стадии пептизации (Б)

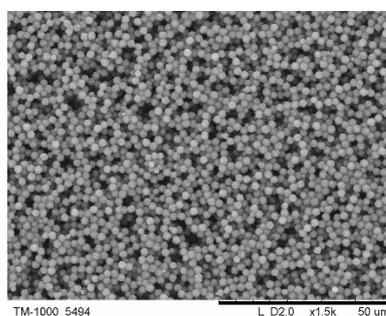


Рисунок Ц.2 Образец ПС-ДВБ частиц ПС-ПВП-40е_3,0/18,5/8,8/5,8

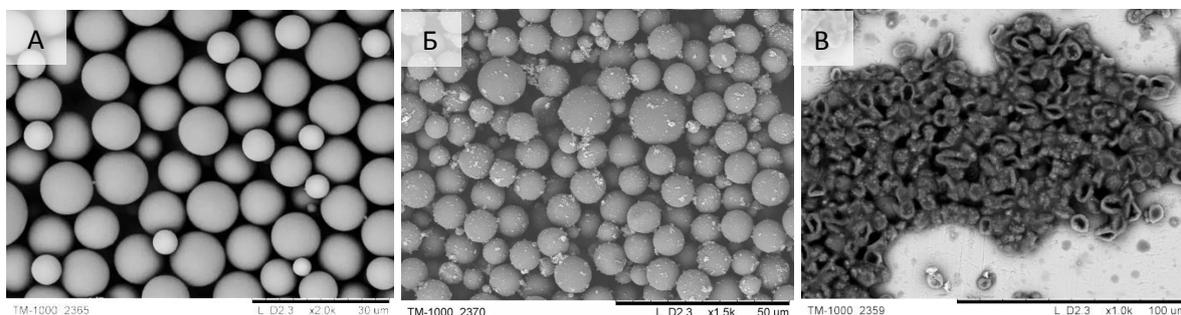


Рисунок Ц.3 Образец ПС-ДВБ частиц ПС-ПВП-40i_3,5/18,3/7,9/4,0 (Таблица В.5, Приложение В), полученный в изопропанол-толуоле (6:1 об./об.) с 4 мас.% ДВБ до (А) и после (Б) нанесения магнитных наночастиц. Тот же образец ПМЧ после стадии окрашивания органическим красителем (В).

Приложение Ш

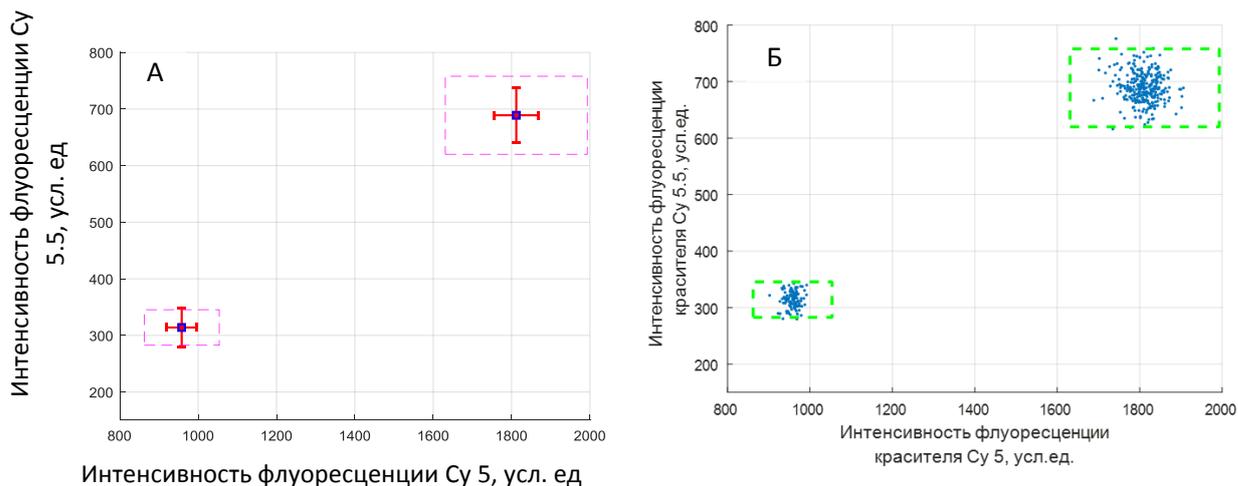


Рисунок Ш.1 Результат анализа полученных флуоресцентных изображений частиц ПС без сшивки (образец 17), усл.ед. (А); Результат анализа полученных флуоресцентных изображений двух типов микросфер ПС-ДВБ микрогеля с красителями Су5 и Су5.5 (Б).

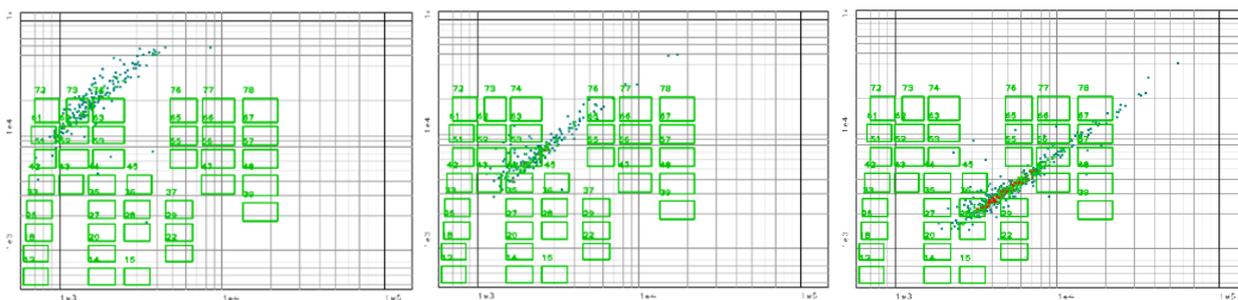


Рисунок Ш.2 Примеры диаграмм интенсивности флуоресценции образцов микрогелей, окрашенных красителями Су5 и Су5.5 в различных соотношениях

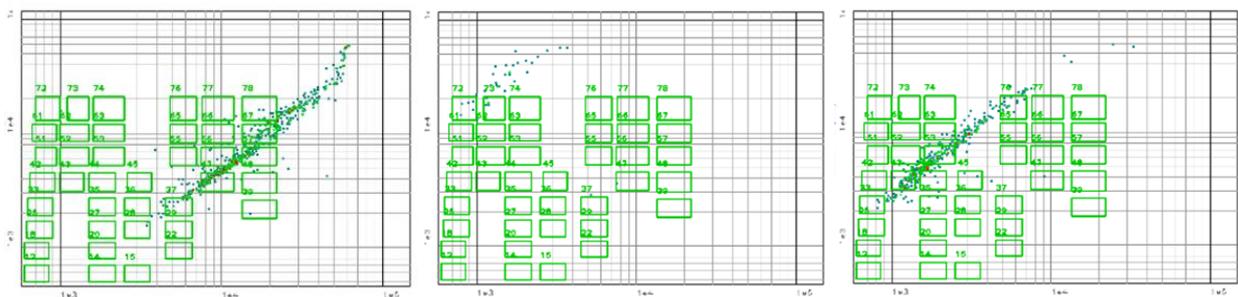


Рисунок Ш.3 Примеры диаграмм интенсивности флуоресценции образцов, полученных набуханием и окрашенных красителями Су5 и Су5.5 в различных соотношениях

Приложение Ш (продолжение)

Aivok

ООО «Айвок»
ОГРН 1177746977320, ИНН 7735165844, КПП 773501001
124498, Москва, Зеленоград, пр. 4922, дом 4, стр. 5, оф. 49, 50
aivok.com
info@aivok.com
тел: +7 (499) 753-67-69

УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «Айвок»
С.А. Долгушин
«22» февраля 2022 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертации Саньковой Натальи Николаевны на тему «Закономерности формирования и модификации дисперсных полимерных микро- и наноструктур на основе полистирола, полиметилметакрилата и полидивинилбензола» внедрены в ООО «Айвок» и используются в рамках реализации инновационного проекта № 68950 «Разработка платформы для экспресс-диагностики ревматических заболеваний методом мультиплексного иммунофлуоресцентного анализа на основе одноразовых картриджей» (международный Российско-индийский конкурс, 2021-2023 гг., Фонд содействия инновациям).

Саньковой Н.Н. методами дисперсионной полимеризации и двухстадийного набухания синтезированы моодисперсные полимерно-магнитные частицы размером от 2 до 4 мкм, окрашенные флуорофорами Су 5 и Су 5.5, которые применяются компанией «Айвок» для настройки и калибровки разрабатываемой платформы для экспресс-диагностики ревматических заболеваний методом мультиплексного иммунофлуоресцентного анализа. Полимерно-магнитные частицы в таком анализе выступают в качестве носителя для антител, пептидов, нуклеиновых кислот и других целевых биомаркеров. Частицы, кодированные несколькими флуорофорами, имеют уникальный оптический код и позволяют выявлять до 50 аналитов в одном образце за один анализ.

Использование результатов диссертации Саньковой Натальи Николаевны играет большую роль в разработке диагностической платформы, позволяя проводить настройку и калибровку прибора без использования дорогих коммерческих микросфер.

Директор ООО «Айвок»
С.А. Долгушин



Приложение Щ

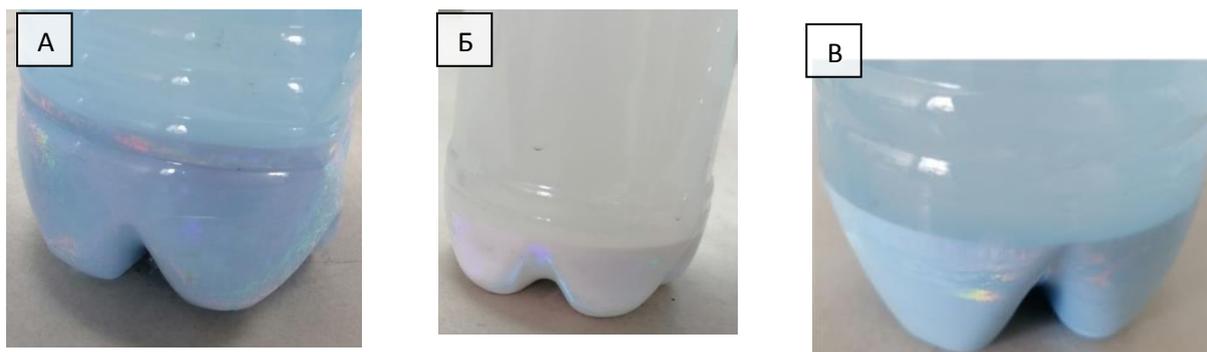


Рисунок Щ. 1 Фотографии, иллюстрирующие иризацию опалов из частиц на основе ПММА: опалесценция по всему образцу для ПММА 11 (А); ПММА 6 (Б); опалесценция верхнего слоя для образцы ПММА 10 (В)

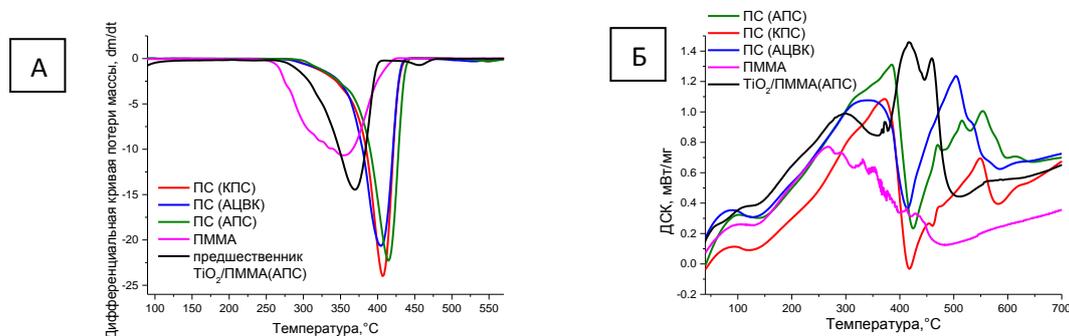


Рисунок Щ. 2 Результаты термогравиметрии (А) и результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (Б) ПС и ПММА частиц и композита с предшественником TiO_2

Таблица Щ. 1 Области когерентного рассеяния образцов (РФА)

Образец	Анализ, $\langle D \rangle$, нм	Рутит, $\langle D \rangle$, нм	Брукит, $\langle D \rangle$, нм
TiO_2 200	22±3	23±3	---
TiO_2 280	16±2	10±2	---
TiO_2 330	19±2	14±2	---
TiO_2 250	17±2	22±3	---
ТПА- TiO_2 250	15±2	---	9±1
TiO_2 90	30±2	38±5	---
TiO_2 ref	18±2	13±2	---

Приложение Щ (продолжение)

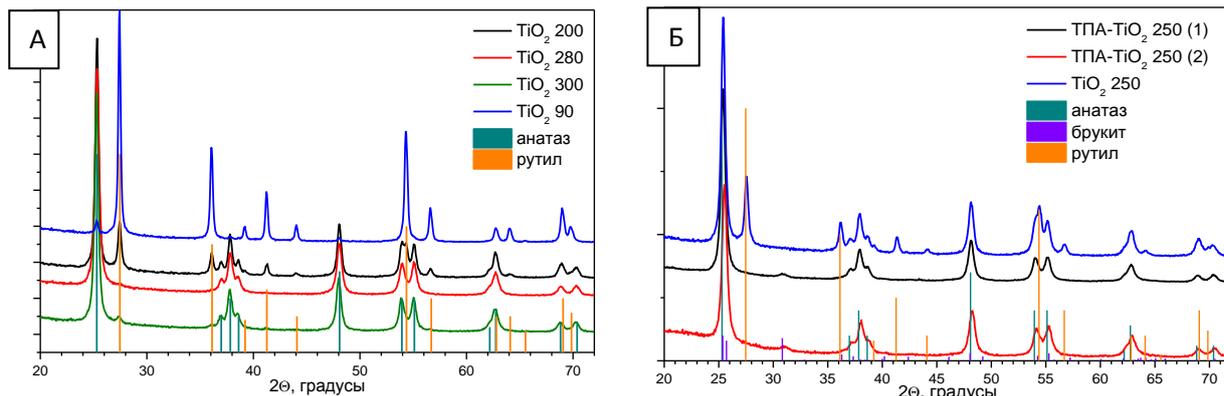


Рисунок Щ. 3 Дифрактограммы TiO_2 : макропористых образцов (А); макропористого образца TiO_2 250 и дважды воспроизведенной его модификации (Б)

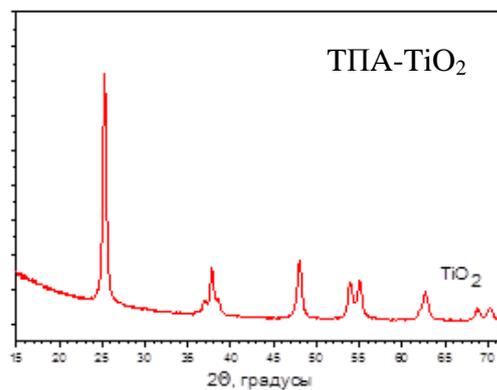


Рисунок Щ. 4 Дифрактограмма образца (ТПА- TiO_2) полученного гидролизом $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ в присутствии ТПАОН без полимерного темплата

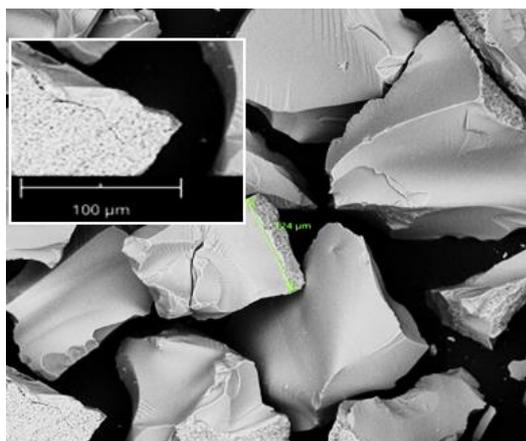


Рисунок Щ. 5 Снимок РЭМ образца (ТПА- TiO_2) полученного гидролизом $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ в присутствии ТПАОН без полимерного темплата

Приложение Э

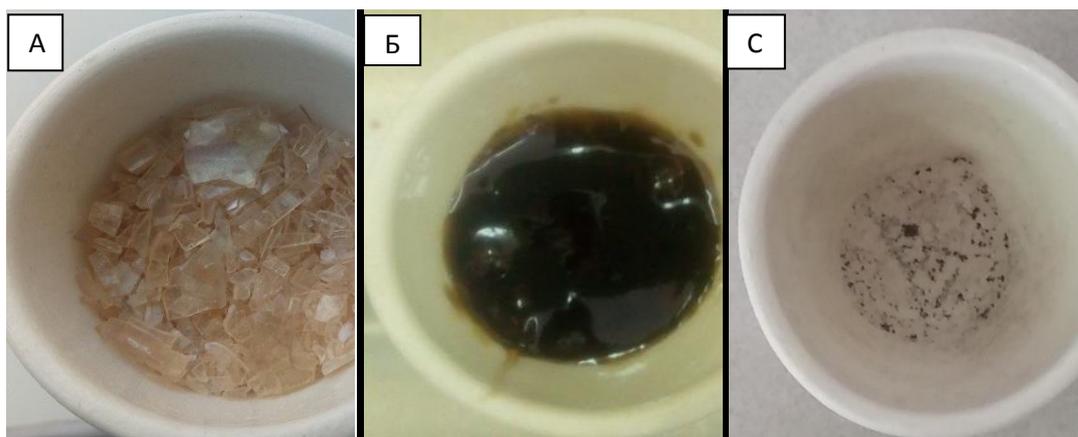


Рисунок Э.1 Фотографии ПС частиц после термической обработки при различных температурах в муфельной печи: 150°C (А); 250°C (В) и 500°C(С)

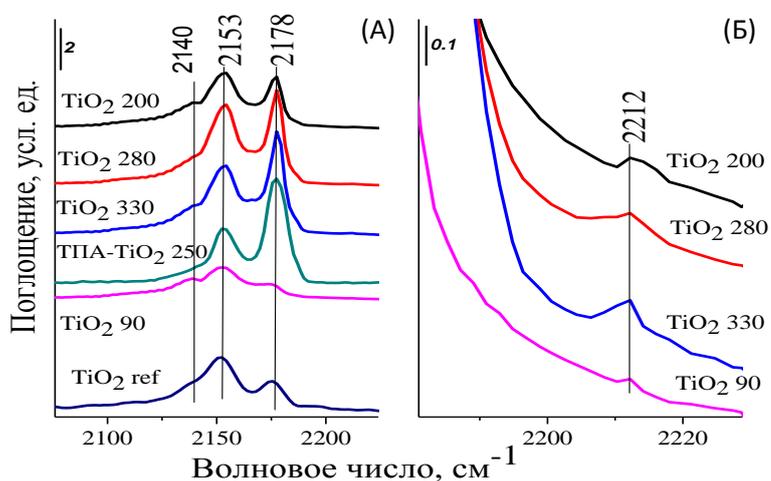


Рисунок Э.2 Разностные ИК-спектры СО, адсорбированного на образцах при -196°C и давлении 10 Торр (А); разностные ИК-спектры СО, адсорбированного при -196°C и давлении 10 Торр в области 2200-2220 см⁻¹ (Б)

Приложение Ю

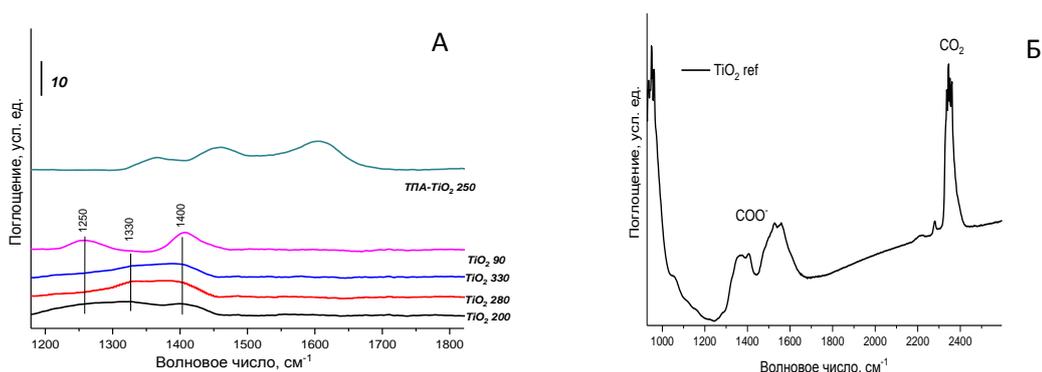


Рисунок Ю.1 ИК-спектры до адсорбции CO: образцов, полученных темплатным методом в области 1200-1800 см⁻¹ до адсорбции CO (А); образца сравнения в области 900-2500 см⁻¹ (Б)

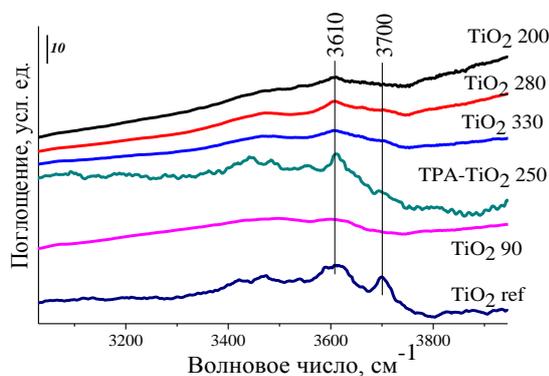


Рисунок Ю.2 ИК-спектры в области ОН групп перед адсорбцией CO

Таблица Ю.1 Энергия края полосы поглощения, полученные из функции Кубелка-Мунка $[F(R)hv]^{1/2}$, предполагая непрямой переход в TiO₂

Образец	Край полосы поглощения, эВ
TiO ₂ 200	3.3
TiO ₂ 280	3.3
TiO ₂ 330	3.4
TiO ₂ 250	3.3
ТПА-TiO ₂ 250	3.3
TiO ₂ 90	3.1
TiO ₂ ref	3.2