

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель: кандидат химических наук
Пархомчук Екатерина Васильевна

Официальные оппоненты: Щипунов Юрий Анатольевич, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук», заведующий лабораторией коллоидных систем и межфазных процессов

Зырянов Виктор Яковлевич, доктор физико-математических наук, профессор, Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, руководитель научного направления

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита состоится «2» ноября 2022 г. в 16-00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр-т. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

« ___ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д. х. н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 α -Fe₂O₃ 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 рисунков и 17 таблиц, список литературы содержит 277 источников. Работа состоит из шести глав, введения, заключения, списка литературы и приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обсуждается актуальность исследования кинетики и механизма роста полимерных частиц в дисперсионной полимеризации. Обоснована актуальность получения функциональных материалов на основе или/и с использованием полимерных частиц. Сформулирована цель и задачи работы, изложены степень разработанности темы, научная новизна, методология и методы исследования, использованные в данной работе, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация работы, представлено описание структуры диссертации.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных по особенностям создания материалов со структурой обратных опалов на основе TiO_2 с использованием полимерных частиц, методам синтеза полимерных и полимерно-магнитных частиц, обоснованному дизайну частиц-носителей для мультиплексного иммуноанализа, физико-химическим основам получения полимерных коллоидов в органических средах и получению полимерных частиц несферической морфологии.

Во **второй главе** описаны методики синтеза полимерных и композитных материалов, а также методы характеристики и испытаний полученных образцов.

Дисперсионную полимеризацию стирола в органических средах (этанол, этанол/2-этоксиэтанол, бутанол-1, изопропанол, гексанол-1) проводили в термостатируемом стеклянном реакторе, снабженном верхнеприводной мешалкой, водоохлаждаемым

обратным холодильником и стальным капилляром для подачи азота и отбора проб. В качестве стерических стабилизаторов использовали поливинилпирролидон (ПВП) с молекулярными массами 10 000, 40 000 или 360 000 г/моль, гидроксипропилцеллюлозу, поливиниловый спирт, полиакриловую кислоту. 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. После этого проводили исследование отобранных проб методами оптической микроскопии, ДРС, РЭМ. Обработка снимков сканирующей и оптической микроскопии для получения распределения полимерных частиц по размерам проводилась с помощью методов глубокого машинного обучения. Полимерно-магнитные частицы (ПМЧ) получали методом набухания, используя коммерческую магнитную жидкость и предварительно синтезированные микрогели на основе ПС-ПДВБ или полимерные частицы, полученные методом двухстадийного набухания. Флуоресцентные полимерные частицы и флуоресцентные ПМЧ получали диффузионным методом, помещая микросферы в водный раствор, содержащий различные концентрации красителей и «хороший» растворитель для полимера.

Получение обратных опалов на основе диоксида титана было реализовано методом пропитки изопропоксидом титана ПС или ПММА частиц, предварительно полученных методом эмульсионной полимеризации.

Третья глава посвящена исследованию механизма формирования полимерных частиц и состоит из трех разделов. В первом разделе представлены результаты исследования влияния стерических стабилизаторов на скорость роста и механизм коагуляции несшитых полистирольных частиц в процессе дисперсионной полимеризации.

Для всех трех исследованных ПВП стабилизаторов, независимо от молекулярной массы, на начальных стадиях полимеризации (100-500 мин) методом оптической микроскопии наблюдается более широкое распределение частиц по размерам, чем в конечных пробах (Рисунок 1). Таким образом, частицы в первые несколько часов после фазового разделения склонны коагулировать, несмотря на наличие достаточного количества стерического стабилизатора в реакционной смеси.

Было показано, что в ДП в отсутствие кросс-мономера, при одной и той же массовой доле стабилизатора в реакционной среде, частицы, стабилизированные ПВП-10 растут быстрее и получают более крупными для всех трех исследованных концентраций стабилизатора. В случае 14,6 и 21,7 мас.% ПВП, частицы с ПВП-40 растут быстрее частиц с более высокомолекулярным стабилизатором – ПВП-360. Однако, как видно из графика,

при более низкой доле стабилизатора ПВП-360 (9,6 мас.%) в реакционной смеси возможно повышение относительной скорости роста частиц.

В представленных экспериментах наиболее стабильным по отношению к воспроизводимости стерическим стабилизатором в диапазоне концентраций 9,6 – 21,7 мас.% является ПВП-40. В случае стабилизаторов ПВП-10 и ПВП-360 для получения стабильных монодисперсных частиц требуется, по крайней мере, 14 мас.% ПВП относительно стирола. Стоит отметить, что даже для образцов, полученных с относительно высоким соотношением ПВП/стирол (21,7 мас.%), через 1-5 часов после инициирования размер частиц увеличивается значительно быстрее, чем на более поздних стадиях полимеризации, а частицы на этих промежуточных стадиях характеризуются бимодальным или полидисперсным распределением, однако в итоге получаются монодисперсные или квази-монодисперсные частицы. Эти данные позволяют предполагать, что через 100-300 минут после начала полимеризации частицы начинают терять свои вязкотекучие свойства и склонность к коагуляции из-за увеличения молекулярной массы полимера и уменьшения числа зародышей в среде.

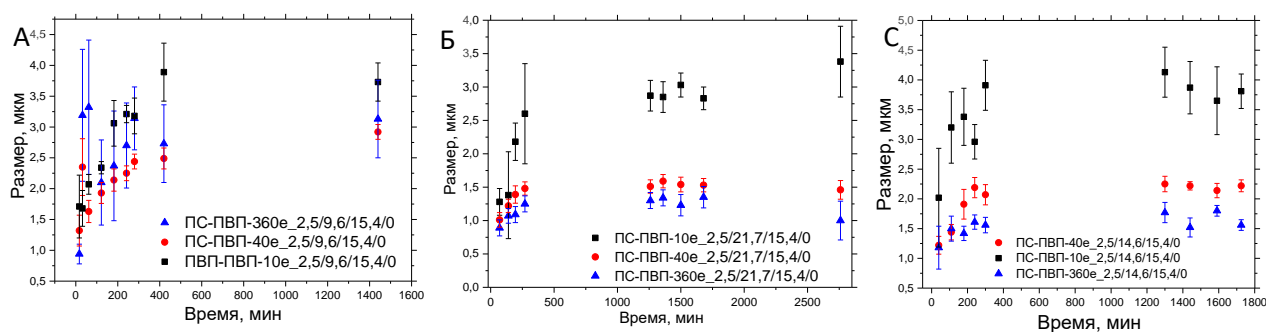


Рисунок 1 – Зависимости размера ПС частиц от времени в процессе ДП в среде этанол/2-этоксиэтанол с использованием в качестве стерического стабилизатора ПВП в количествах: 9,6 мас.% (А); 21,7 мас.% (Б); 14,6 мас.% (С).¹

Методом оптической микроскопии можно наблюдать, что после инициирования, вплоть до пяти-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. Коагуляцию частиц посредством оптического микроскопа можно легко наблюдать для частиц стабилизированных ПВП-10. На снимках видно (Рисунок 2), что происходит

¹ Четыре цифры в маркировке полимерных частиц указывают на соотношение компонентов: 1-ая – массовая доля (%) инициатора по отношению к мономеру, 2-ая – массовая доля (%) стабилизатора по отношению к мономеру; 3-ья – объемная доля (%) мономера в реакционной смеси; 4-ая – массовая доля (%) ДВБ-80 по отношению к основному мономеру.

преимущественно гомокоагуляция частиц, и, по-видимому, поэтому возможно сохранение узкого распределения частиц по размерам на последующих стадиях.

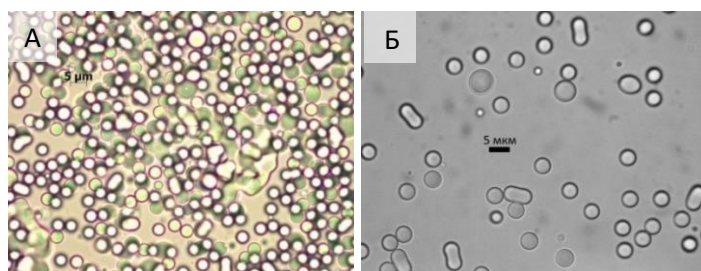


Рисунок 2 – Снимки оптической микроскопии образцов: ПС-ПВП-10е_2,5/9,6/15,4/0 на 420 мин (А); ПС-ПВП-10е_2,5/14,6/15,4/0 на 1280 мин (Б) после начала инициирования полимеризации

Прямое наблюдение несшитых ПС частиц с помощью оптической микроскопии показывает, что им может быть присуща морфология с неровностями и бугорками на поверхности, по крайней мере, на начальных стадиях роста частиц (Рисунок 3). Однако, в отличие от сшитых частиц, их поверхность способна сглаживаться при нагревании или просто при хранении в хорошем растворителе.

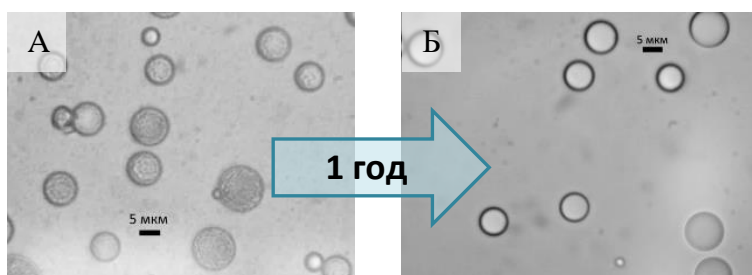


Рисунок 3 – Снимки оптической микроскопии несшитых ПС частиц: через 180 мин после инициирования полимеризации (А) через год хранения образца при 25°C в бутаноле-1 (Б). Изображения демонстрируют, как при хранении нерегулярная структура частиц с бугорками на поверхности меняется на гладкую и однородную. Частицы получали в бутаноле-1 с использованием стабилизатора ПВП-40.

В целом, для ДП характерно присутствие мелкой фракции частиц в образцах. В данной работе было также отмечено, что при небольших количествах кросс-мономера (< 0,5 мас.% ДВБ-80), особенно в условиях относительно низкого выхода, часто получаются образцы с бидисперсным распределением частиц по размерам и/или с неровной поверхностью (Рисунок 4). Однако при воспроизведении тех же условий синтеза, но при большем выходе полимера (60-90%), 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 мелкие частицы не поглощаются крупными и сглаживание формы до гладкой сферической не произошло.

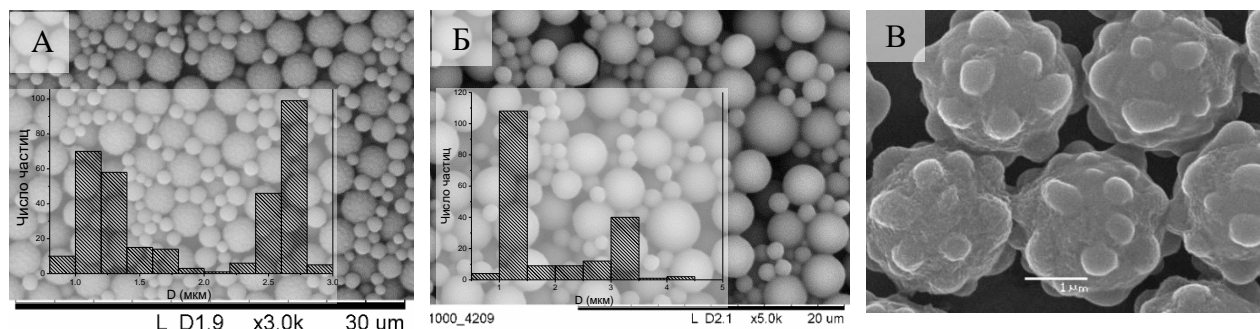


Рисунок 4 – Образцы частиц ПС с негладкой поверхностью или/и бидисперсным распределением частиц по размерам ПС-ПВП-40е_2,1/8,7/26/0,29 (А); ПС-ПВП-40е_2,9/8,5/19/0,21 (Б); ПС-ПВП-40б_1,5/15,4/17/0,2 (В).

В данной работе методами ДРС и РЭМ были исследованы ПС микросферы, полученные с небольшим количеством ДВБ-80 (0,2-0,5 мас.%) в бутаноле-1 в присутствии стериического стабилизатора ПВП-40. Снимки РЭМ (Рисунок 5) наглядно демонстрируют эволюцию морфологии слабосшитых частиц ПС между 10 и 150 мин после начала инициирования полимеризации (ДВБ-80/стирол = 0,3 мас.%). Видно, что со временем поверхность частиц сглаживается, и согласно данным ДРС (Таблица 1), доля мелких частиц уменьшается по мере увеличения конверсии мономера.

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 удлинённой 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 высокой полидисперсности продукта. Через 110 мин после начала инициирования 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 «снеговик», 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%.

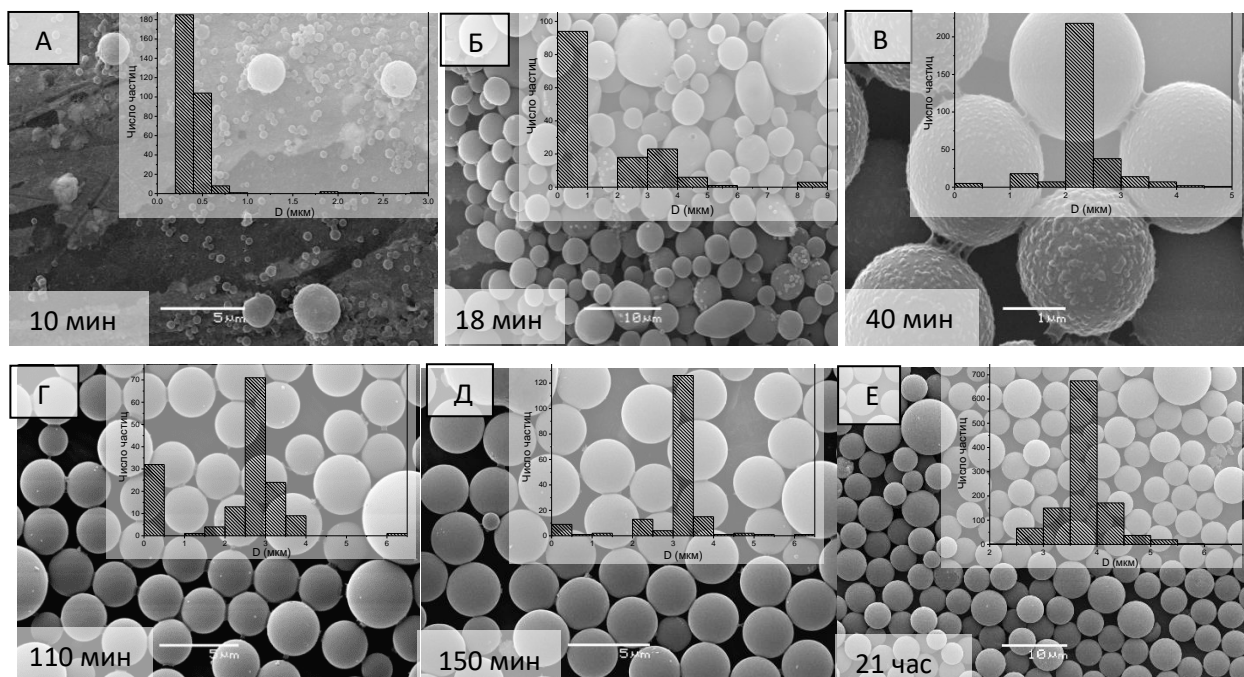


Рисунок 5 – Эволюция морфологии образца ПС-ПВП-40b_1,8/13,5/17/0,3 (соотношение инициатор/стирол = 1,8 мас.%, ПВП-40/стирол = 13,5 мас.%, объемное соотношение стирола = 17 об.%, ДВБ-80/стирол = 0,3 мас.%): (А) 10 мин; (Б) 18 мин; (В) 40 мин; (Г) 110 мин; (Д) 150 мин; (Е) 21 час после инициирования полимеризации.

Таким образом, коагуляция в ДП, по-видимому, возможна в течение относительно длительного периода времени (т.е. несколько часов против ранее предполагаемых нескольких секунд или минут), поскольку, во-первых, типичные значения молекулярной массы для частиц размером более 3-4 мкм составляют порядка 10^4 г/моль, что сопоставимо с частицами на начальных стадиях полимеризации, во-вторых, наблюдаются соответствующие морфологические изменения частиц. Как правило, более крупные несшитые микросферы должны характеризоваться более длительным периодом роста за счет механизма коагуляции и, как следствие, более широким распределением частиц по размерам.

Таблица 1 – Радиусы ПС частиц в различные моменты времени после начала инициирования полимеризации для образца ПС-ПВП-40b_1,8/13,5/17/0,3 согласно методу 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

Во втором разделе **третьей главы** обсуждаются закономерности формирования микрогелей (сверхсшитых частиц) на основе ПС-ПДВБ. Для изучения влияния растворимости среды на размер и морфологию частиц образцы были синтезированы в этаноле, изопропанол, бутаноле-1, гексанол-1 (Рисунок 6). Размер частиц увеличивается в ряду этанол < изопропанол < гексанол-1. В этом же ряду изменяется также и морфология частиц от округлых частиц с неровной поверхностью до частиц морфологии «малинка».

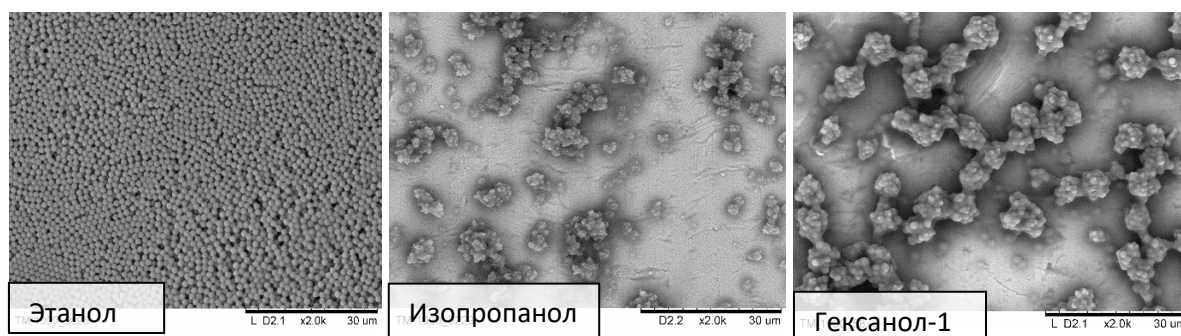


Рисунок 6 – Снимки РЭМ образцов ПС-ПДВБ микрогелей, полученных в этаноле, изопропанол, гексанол-1 при температуре 74°C.

В Таблице 2 представлены некоторые обобщённые характеристики микрогелей, полученных в различных спиртах. Для каждого спирта представленные данные основаны на результатах 4-6 синтезов. При росте углеродной цепи растворителя наблюдается возрастание 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 более крупные частицы. Увеличение размера частиц коррелирует с уменьшением параметров растворимости Хансена, связанных с энергией полярных взаимодействий (δ_p) и энергией образования водородных связей (δ_h).

И хотя размер ПС частиц увеличивается в ряду спиртов от этанола к гексанолу-1, выход продукта падает. Последнее может быть косвенным образом связано с изменением морфологии, потому как, хотя в данной работе в гексанол-1 во всех синтезах получались

частицы несферической морфологии, выше уже обсуждалось, что частицы морфологии «малинка» на ранней стадии конверсии существуют и в этаноле. 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 ДВБ-шитыми полимерными цепями по всему объему полимерной частицы будет наблюдаться при более высокой степени сшивки.

Таблица 2 – Характеристики синтезированных при $72 \pm 1^\circ\text{C}$ микрогелей в различных растворителях^а

Растворитель	Диапазон средних размеров по РЭМ и оптической микроскопии, мкм	Параметры Хансена (δ_d , δ_p , δ_h), МРа ^{1/2}	Время наблюдаемого фазового разделения, мин	Диапазоны выхода ^б 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%

^а При условии добавления ДВБ через 5-10 мин после инициирования; АИБН/стирол не менее 2,5-3,5 мас.%; об.% стирол в реакционной смеси в диапазоне 8,0-9,3 об.%; ПВП-40/стирол в диапазоне 18-20 мас.%; ДВБ/стирол 5-10 мас.%.
^б Выход полимера оценивали методом гравиметрии.

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-80 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.%. На Рисунке 7 показаны точки, отражающие содержание гель-фракции в полученных полимерных частицах и из этих данных видно, что, для «хороших» растворителей содержание гель-фракции в образцах ниже по сравнению с «плохими» растворителями. При установлении равновесия в системе между раствором и полимерной частицей, кросс-мономер распределяется в различных соотношениях при изменении параметров растворимости среды, и очевидно, что в растворителе с большим сродством к продуктам полимеризации кросс-мономера, шитых 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 в среде этанола, содержание гель-фракции составило $12 \pm 5\%$.

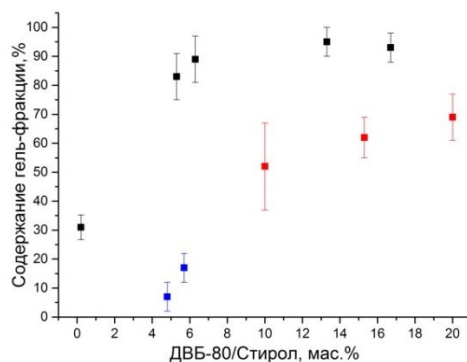


Рисунок 7 – Содержание остаточной гель-фракции, нерастворимой в толуоле для ПС-ПДВБ образцов: ■ – частиц, полученных при 71°C в этанол/2-этоксиэтанольной смеси (17:1 об./об.); ■ – частиц, полученных в бутаноле-1 при 75°C ; ■ – частиц, полученных в гексаноле-1 при 74°C

В третьем разделе главы три предлагаются подходы для синтеза частиц несферической морфологии на основании возможностей использования механизма коагуляции в ДП. В данной работе проведен ряд синтезов частиц на основе ПММА/ПЭГДМА и получены частицы различной морфологии. Так, были получены пористые частицы размером порядка 25 мкм, частицы морфологии «веретено» и пористые полидисперсные частицы анизотропной морфологии (Рисунок 8). Метилметакрилат (ММА) имеет более высокую растворимость в этаноле, чем стирол, поэтому ДП ММА принято проводить в метаноле. Если в случае системы стирол-этанол-АИБН фазовое разделение происходит в диапазоне температур $60-85^\circ\text{C}$ 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 достаточно высокой молекулярной массы, и фазовое разделение зачастую происходит уже после окончания полимеризации, при охлаждении реакционной смеси. В то же время эти особенности позволяют легко получать пористые частицы несферической морфологии. На основании проведенных экспериментов, в отношении кросс-мономеров (ЭГДМА, ДЭГДМА, ТЭГДМА), которые были использованы в реакциях сополимеризации с ММА, было отмечено следующее: 1 – при увеличении доли ЭГДМА фазовое разделение происходит быстрее; 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.

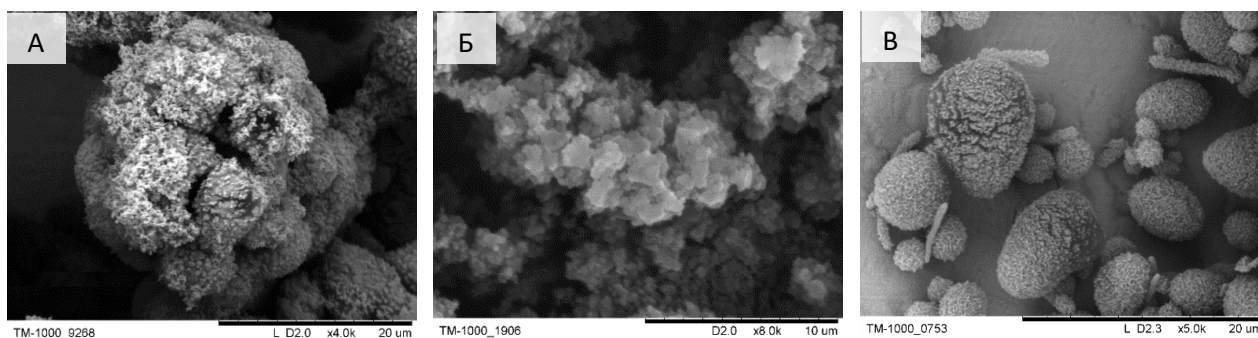


Рисунок 8 – Снимки РЭМ частиц, полученных методом ДП, на основе ПММА-ПЭГДМА различной морфологии: ПММА-ПВП-40е_2,0/26,6/10,0/22 (А), ПММА-ПВП-40е_2,0/26,6/4,5/23 (Б), ПММА-ПВП-40е_2,0/26,6/9,1/11 (В).

Глава четыре посвящена разработке методик синтеза монодисперсных полимерных частиц методами осадительной полимеризации и двухстадийного набухания.

Обсуждаются результаты экспериментов по получению частиц на основе ПДВБ методом осадительной полимеризации в отсутствие стабилизатора. Было показано, что частицы, полученные данным методом, легко коагулируют, в результате чего образуются частицы различной морфологии (Рисунок 9). В среде ацетонитрил:ДМСО (1:1) удалось получить квази-монодисперсные частицы, представляющие собой агрегаты из 2-5 первичных частиц (Рисунок 9 Б). Несмотря на то, что часть исследователей считает ацетонитрил «уникальным» растворителем для синтеза монодисперсных частиц в отсутствие стабилизатора, в работе была показана возможность синтеза ПДВБ частиц в ацетоне (Рисунок 9 В).

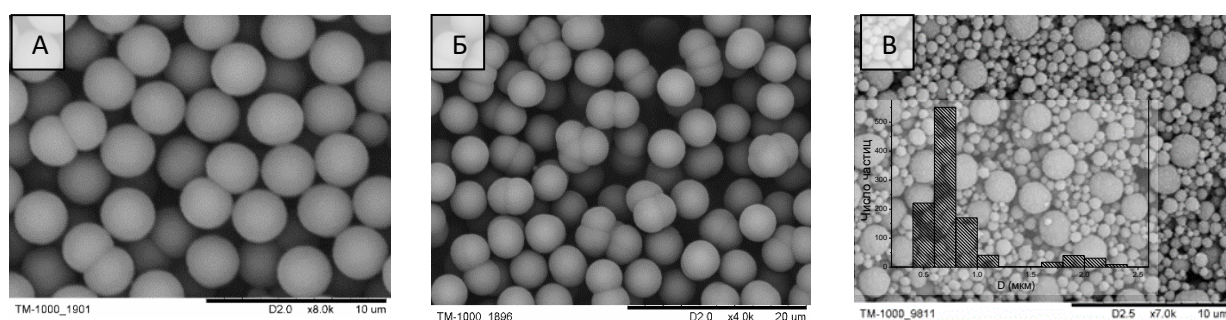


Рисунок 9 – Снимки РЭМ частиц ПДВБ, полученных методом осадительной полимеризации: в ацетонитриле – ПДВБ_1,46/2,50 (А); в ацетонитриле:ДМСО (1:1) – ПДВБ_2,20/3,33 (Б); в ацетоне – ПДВБ_4,27/2,25 (В).

В работе представлены результаты синтезов частиц на основе ПС-ПММА-ПДВБ методом двухстадийного набухания. Степень набухания почти во всех образцах лежит в

диапазоне 1,2-1,8 и для одного и того же набухающего агента (ДФФ, ацетон, ТГФ) в пределах одной серии (одинаковая температура набухания и соотношения набухающих агентов) степени набухания оказываются довольно близки. Мономер с относительно высокой растворимостью в воде – ММА способствует набуханию частиц стиролом и ДВБ, однако, при увеличении соотношения ММА/ДВБ степень разделения фаз возрастает и возможно получение полых частиц. Методом двухстадийного набухания были получены частицы на основе ПС-ПММА-ПДВБ с развитой поверхностью для дальнейшего спектрального кодирования и модификации магнитными наночастицами (Рисунок 10).

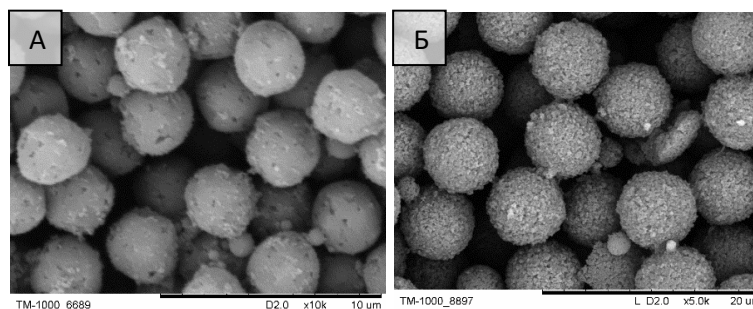


Рисунок 10 – Снимки РЭМ частиц на основе ПС-ПММА-ПДВБ после двухстадийного набухания с последующей полимеризацией: №3-316-А-40 (А); SW8 (Б).

Глава пять посвящена созданию композитных систем: полимерно-магнитных частиц и флуоресцентных полимерно-магнитных частиц. На Рисунке 11 А показаны композитные частицы ПС после пропитки раствором олеата железа (III). 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. Однако, поскольку в данной работе для этих экспериментов были использованы несшитые частицы, получить стабильные полимерно-магнитные частицы в результате термической обработки в вакууме (310°C) не удалось, поскольку частицы излишне набухали и необратимо агрегировали.

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 (Рисунок 11 Б, В).

Кроме того, кристаллы гематита, полученные из олеата железа (III) имеют на два порядка меньшие размеры, если их прокалывать в полимерной матрице. Такие образцы даже после прокалывания притягиваются к постоянному магниту, что свидетельствует о том, что в образце содержится примесь магнитной фазы. Таким образом, полимерная матрица оказывает стабилизирующее влияние на размер и фазовый состав Fe_xO_y при прокалывании полимерных частиц, набухших олеатом Fe (III).

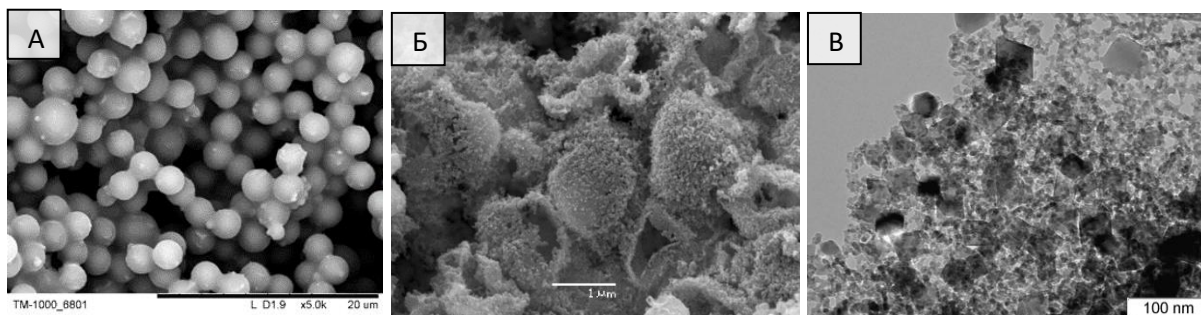


Рисунок 11 – Снимки РЭМ: частиц на основе ПС после набухания олеатом железа (Ш) (А); продукт термической обработки (500°С) данных композитных ПС частиц (Б) и снимок ПЭМ данного продукта (В)

В следующем разделе описана разработка методики получения полимерно-магнитных и флуоресцентных полимерных частиц. В результате набухания в органических растворителях микрогелей и частиц, полученных методом двухстадийного набухания, были получены композитные полимерно-магнитные микросферы, которые обладают восприимчивостью к магнитному полю, как это показано на снимках на Рисунке 12 А, Б. 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 3-10 минут.

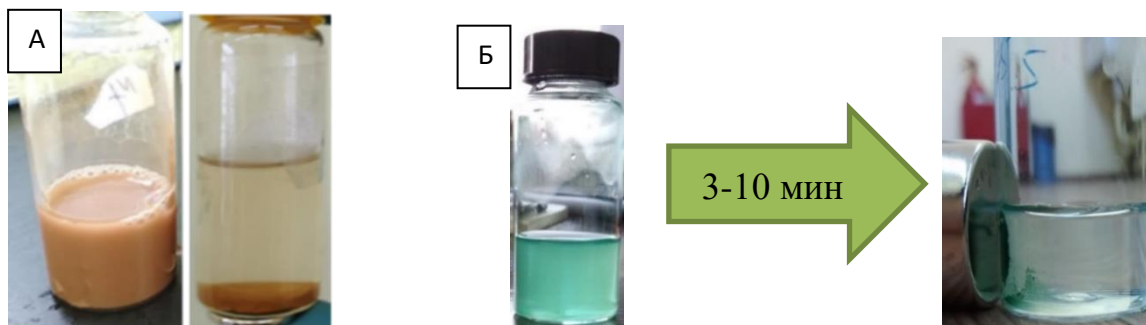


Рисунок 12 – Фотографии отделения полимерно-магнитных частиц (А) и флуоресцентных полимерно-магнитных частиц (Б) от раствора постоянным магнитом

При сравнении двух типов носителей с точки зрения равномерности распределения флуоресцентного красителя было отмечено, что коэффициент вариации интенсивности флуоресценции в частицах полученных двухстадийным набуханием неприемлемо высокий (16,1-19,6%) по сравнению с микрогелями (8,8-9,4%), коэффициент вариации интенсивности которых близок к эталонным частицам (7,4-7,9%).

Одним из существенных факторов обеспечивающих успешность модификации предварительно полученных полимерных микросфер магнитными наночастицами (МНЧ) является соотношение количества МНЧ к количеству полимерных частиц. Было показано,

что при повышении концентрации МНЧ, их избыток не поглощается полимерными микрогелями, а собирается в отдельные агрегаты. Добавление даже относительно небольших количеств «плохого» растворителя, например, этанола, ацетона, также приводит к потере устойчивости и однородности полимерно-магнитных частиц. При соотношении МНЧ/ПС-ДВБ ≤ 1000 , в «хорошем» растворителе для микрогелей и МНЧ (бутанол-1/толуол), обеспечивается относительно равномерное распределение магнитных наночастиц в образце полимерных микросфер (Рисунок 13).

В результате исследований были сформулированы следующие требования к свойствам полимерных частиц-носителей для реализации разработанной методики модификации полимерных микросфер магнитными наночастицами и флуоресцентными красителями: достаточно развитая площадь поверхности в обычном или набухшем состоянии, чтобы мультиплексность можно было реализовать; стойкость к органическим растворителям; прочность; однородность гель-фракции.

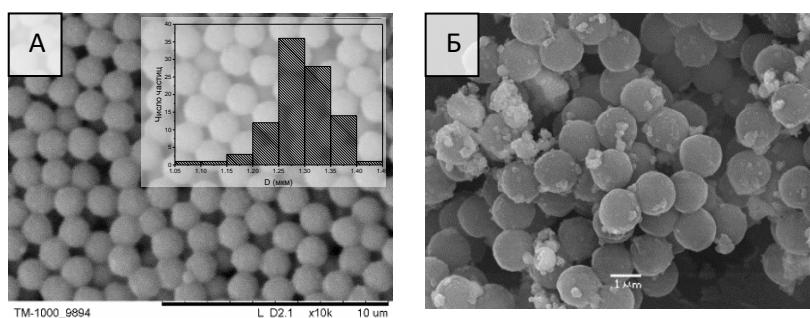


Рисунок 13 – Снимки РЭМ образцов ПС-ДВБ микрогелей до введения магнитных наночастиц (А – ПС-ПВП-40e_3,7/18,3/9,1/6,3) и после введения магнитных наночастиц (Б – ПС-ПВП-40e_3,7/18,3/9,1/6,3).

Последние два раздела **шестой главы** посвящены синтезу ПС и ПММА частиц методом эмульсионной полимеризации и использованию таких частиц для создания материала с макропористой структурой на основе диоксида титана для дальнейших фотокаталитических применений (Рисунок 14 А, Б).

В работе показано, что с увеличением относительного количества остатков инициатора в полимерных частицах фотокаталитическая активность TiO_2 , полученного темплатным методом, возрастает. Условия удаления микросфер из композита, состоящего из полимерных частиц и предшественника диоксид титана, для ПС и ПММА различаются. ПММА выгорает при более низкой температуре, чем ПС, приблизительно до $450^{\circ}C$, в то время как полное удаление полистирола происходит при температурах выше $500^{\circ}C$, поэтому в качестве темплата в данном случае предпочтительнее ПММА частицы. Среди трех образцов, полученных с использованием ПММА частиц с серо-содержащими остатками инициатора, наиболее активным является TiO_2 200 с наибольшим

теоретическим содержанием S. В то же время, TiO₂ 250 обладает более высокой активностью по сравнению с TiO₂ 330 и с учетом близкого мольного соотношения инициатор/мономер это означает, что инициатор, не содержащий S-содержащие группы, полученный с использованием N-содержащего темплата (TiO₂ 250 и ТПА-TiO₂ 250) более активен в реакции фотокаталитического окисления ацетона (Рисунок 14 В).

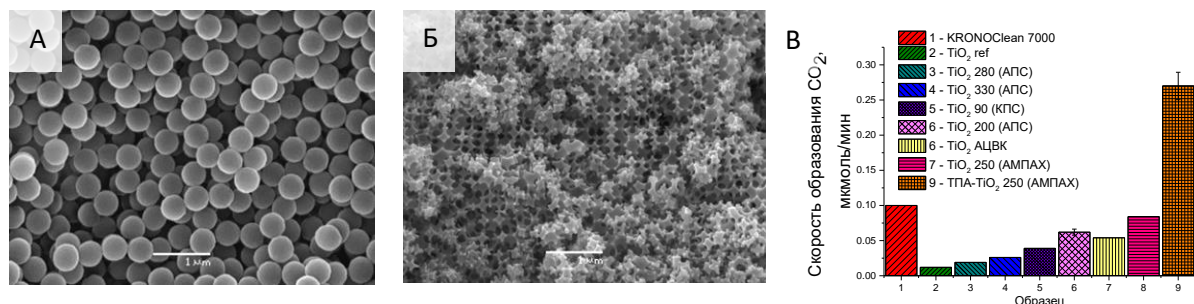


Рисунок 14 – Снимки РЭМ частиц ПММА, использованных в качестве темплата (А) образца TiO₂ 280, полученного пропиткой полимерных частиц Ti(OiPr)₄ с последующей термической обработкой для удаления этих частиц (Б); фотокаталитическая активность образцов диоксида титана, полученного темплатным методом (В).²

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 (2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорида) в комбинации с молекулярным темплом (тетрапропиламмония гидроксидом – ТПАОН), приводило к образованию примесей брукита в образцах. Если нужно исключить влияние остатков инициатора на свойства оксида, целесообразно при получении полимерных частиц заменить широко применяемые в ЭП серосодержащие и азотсодержащие инициаторы на такие, которые не будут значительно изменять фотокаталитическую активность, например, перекись водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методами оптической микроскопии, электронной микроскопии и динамического рассеяния света выявлено существенное влияние коагуляции на рост полистирольных (ПС) частиц, получаемых методом дисперсионной полимеризации

² Маркировка образцов: KRONOClean 7000 – коммерческий фотокатализатор, активный под видимым светом, TiO₂ ref – образец сравнения, полученный гидролизом Ti(OiPr)₄, ТПА-TiO₂ 250 – темплатный образец TiO₂, модифицированный ТПАОН, темплатные макропористые образцы маркировали как TiO₂ X, где X – средний размер макропор.

(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 (поливинилпиrolлидона) 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 моодисперсных 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 РАБОТ,

ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Sankova N. Spectrally Encoded Microspheres for Immunofluorescence Analysis / Sankova N., Shalaev P., Semeykina V., Dolgushin S., Odintsova E., Parkhomchuk E. // Journal of Applied Polymer Science. – 2021. – Т.138. – N8. – С. 49890.
2. Шалаев П.В. Синтез и экспериментальное исследование жидких дисперсий магнитных флуоресцентных полистирольных микросфер / Шалаев П.В., Бондина Е.В., Санькова Н.Н., Пархомчук Е.В., Долгушин С.А. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2021.– Т.23. – №1. – С.108–121.
3. Okunev A.G. Artificial Intelligence for Imaging Data Analysis in Materials Science: Microscopy and Behind / Okunev A.G., Mashukov M.Y., Sankova N.N., Nartova A.V., Matveev A.V. // IOP Conference Series - Materials Science and Engineering. – 2021. – Т.1155. – N1. – С. 012015.

4. Sankova N. Pseudomorphism and Size Stabilization of Hematite Particles in the Organic Phase Synthesis / Sankova N., Parkhomchuk E. // Journal of Solid State Chemistry. – 2020. – Т.282. – С. 121130.
5. Sankova N. Influence of Polymeric Template Impurities on Photocatalytic Properties of Bulk Macroporous TiO₂ under Visible Light Irradiation in the Gas Phase Oxidation of Acetone/ Sankova N., Semeykina V., Selishchev D., Glazneva T., Parkhomchuk E., Kolinko P. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2019. – Т.127. – N1.– С.53–67.
6. Sankova N. Anomalous Morphology as One of the Stages in the Formation of Polystyrene Particles During Dispersion Polymerization / Sankova N., Semeykina V., Parkhomchuk E.// Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2019. – Т.581. – С. 123745.
7. Kvasnov B. 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 / Kvasnov B., Shalaev P., Dolgushin S., Semeykina V., Sankova N.// 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering. – 2019. – N 8657244. – С. 2290-2294.
8. Sankova N. Polymer particle growth and morphology evolution during dispersion polymerization through optical microscopy/ Sankova N., Vyvdenko D., Luzina E., Shestakova D., Babina K., Malakhova Y., Yakush E., Parkhomchuk, // Colloid and Polymer Science. – 2022. – Т.300. – С.625–640.

САНЬКОВА Наталья Николаевна

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

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 21.06.2022. Заказ № 49. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж
100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5