



УДК 544.23.057;544.25.057;544.77.051;678.6/.7

© 2012

А. І. Попадюк, Н. Ю. Соломко, А. С. Воронов, О. Г. Будішевська,
С. М. Варваренко, В. Я. Самарик, С. А. Воронов

Пероксидовані Піккерінг-емульсії та колоїдосоми на їх основі

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)

Полістирольні латексні частинки, поверхня яких містить ковалентно прищеплений шар пероксидовмісного емульгатора-ініціатора — полі(2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-ін-альт-малеїнової кислоти), використано як Піккерінг-стабілізатори для отримання Піккерінг-емульсій олія-вода. Як олеофазу використано мономер стирол та/або бутілакрилат як зшивальний агент — дивінілбензол. На основі пероксидованих Піккерінг-емульсій сформовано порожнисті або губчасті ковалентнозшиті колоїдосоми, при цьому пероксидовані латексні частинки беруть участь у радикальних реакціях і ковалентно зв'язуються з матеріалом колоїдосом. Досліджено залежність морфології колоїдосом від умов синтезу.

Вперше стабілізацію емульсій двох взаємнонерозчинних рідин дрібнодисперсними частинками колоїдних розмірів описав Піккерінг [1]. Такі емульсії отримали назву “Піккерінг-емульсії”. Велев повідомив про формування колоїдосомних структур через адсорбцію латексних частинок на темплат з емульсійних краплинок [2]. Показано, що колоїдні частинки різноманітної природи і форми самоорганізуються на поверхнях краплинок, утворюючи при цьому мікрокапсули — “колоїдосоми” [3]. Колоїдосомні структури виявилися добре придатними для інкапсуляції, транспортування та контрольованої доставки ліків, ароматизаторів пестицидів тощо [4]. Показано, що Піккерінг-емульсії та колоїдосоми на їх основі можуть бути застосовані для створення багатьох нових видів композитних матеріалів. Разом з тим відкритим питанням залишається отримання якісних колоїдосом з високим виходом [4].

Отримання ковалентнозшитих колоїдосом [5, 6] надає певні можливості регулювання їх розміру та форми, контролю фізичної та хімічної стабільності через зміцнення шару адсорбованих колоїдних частинок, тобто стінки колоїдосоми.

У даній роботі вперше описано новий підхід до формування пероксидованих Піккерінг-емульсій та ковалентнозшитих колоїдосом на їх основі через застосування стабілізуючих пероксидованих латексних частинок та їх участь у міжфазних реакціях ініціювання, передачі та рекомбінації макроланцюгів при утворенні колоїдосом. Локалізація пероксид-

них макроініціаторів у вигляді стабілізуючих колоїдних частинок на міжфазній поверхні Піккерінг-емульсій дозволить конструювати колоїдосоми з ковалентнозшитими стінками або формувати полімерні композити, в тому числі наноккомпозити. Формування колоїдосом на основі пероксидованих Піккерінг-емульсій включає такі етапи: 1) синтез пероксидованих латексних частинок як реакційноздатних блоків; 2) локалізація отриманих пероксидованих латексних частинок на міжфазній поверхні, тобто створення пероксидованої Піккерінг-емульсії типу олія–вода; 3) формування колоїдосом за участю пероксидних груп стабілізуючих частинок на міжфазній поверхні.

Експериментальна частина. *Матеріали.* Стирол (Ст) (Aldrich), бутилакрилат (БА) (Aldrich) очищали вакуумною перегонкою. Дивінілбензол (ДВБ) (Aldrich), динітрил-азо-біс-ізомасляна кислота (ДАК) (Aldrich), гексадекан (Aldrich) були використані без попередньої очистки. Кополімер полі(5-*трет*-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ін-альт-малеїновий ангідрид) (ВЕР-МА) синтезовано за методикою [7] з такими характеристиками: ВЕР/МА = [54,9/45,1]; $[O_{\text{акт}}] = 4,3\%$; $[\eta]_{\text{ацетон}} = 0,08$ дл/г; $MM_n = 5,20 \cdot 10^3$ г/моль; $MM_\eta = 5,56 \cdot 10^3$ г/моль. У лужному середовищі (рН 9–10) відбувається гідроліз ВЕР-МА з утворенням поліініціатора-емульгатора полі(5-*трет*-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ін-альт-малеїнова кислота) (ВЕР-МК).

Синтез пероксидованих латексних частинок здійснювали емульсійною полімеризацією стиролу в присутності поліініціатора-емульгатора ВЕР-МК за методикою [8, 9].

Очищення латексного полістиролу. Пероксидовані полістирольні латекси руйнували багаторазовим заморожуванням/відтаюванням. Неприщеплений поліініціатор-емульгатор ВЕР-МК видаляли екстрагуванням водою.

Вміст ланок ВЕР у складі ланцюгів ВЕР-МК, прищеплених до латексного полістиролу, визначали термогравіметричним методом, а у складі кополімерів ВЕР-МА та ВЕР-МК — газорідинною хроматографією [10].

Формування пероксидованих Піккерінг-емульсій та колоїдосом на їх основі. Формування пероксидованої Піккерінг-емульсії: водну та олеофазу перемішували у диспергаторі “Аггоу 6000” при 6000 об/хв у пульсуючому режимі (1 хв перемішування — 30 с пауза) впродовж 8,5 хв. Як олеофазу використовували розчин Ст та/або БА (мономери), ДВБ (зшивач) у гексадекані (розчинник) при різних співвідношеннях мономер/зшивач/розчинник. Концентрація ініціатора ДАК в олеофазі становила 1,0–3,0%. Як водну фазу (дисперсійне середовище) брали розведений полістирольний латекс з пероксидованою поверхнею частинок із масовим вмістом полімеру 0,36% та рН у межах від 4,0 до 5,0.

Формування колоїдосом. Отриману пероксидовану Піккерінг-емульсію переносили у реактор, барботували аргон впродовж 10 хв та термостатували за 353 К 1,5–4,0 год.

Стабільність Піккерінг-емульсій оцінювали як частку об’єму (у %) дисперсної олеофазу від загального об’єму олеофазу, який не відшарувався при кімнатній температурі впродовж 15 хв.

Сканувальна електронна мікроскопія латексних частинок та колоїдосом. Для СЕМ досліджень латексних частинок або колоїдосом використовували РЕМ 106И Selmi з камерою високого вакууму. На багаторазово промиті зразки колоїдосом або латексних частинок на алюмінієвих підкладках наносили шар міді у вакуумі.

Результати та обговорення. Основним завданням роботи було отримання пероксидованих Піккерінг-емульсій типу олія–у–воді (о/в), стабілізованих пероксидованими полістирольними субмікронними латексними частинками та формування колоїдосом на основі таких Піккерінг-емульсій. Радикальною емульсійною полімеризацією Ст у присутності по-

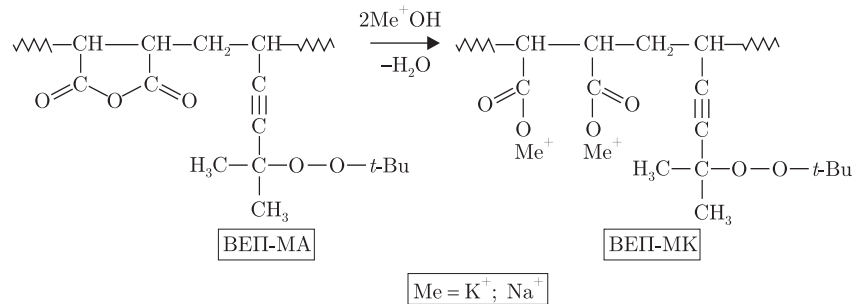


Рис. 1. Утворення водорозчинного поліініціатора-емульгатора ВЕП-МК через гідроліз альтернатного кополімеру ВЕП-МА

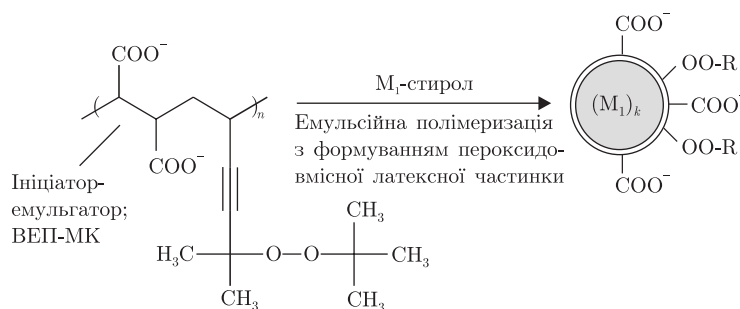


Рис. 2. Схема емульсійної полімеризації мономеру (M_1) у присутності поліініціатора-емульгатора ВЕП-МК

лініціатора-емульгатора ВЕП-МК було отримано пероксидований полістирольний латекс. ВЕП-МК є альтернатним кополімером, який отримували через лужний гідроліз ланок МА у макромолекулах альтернатного ВЕП-МА (рис. 1).

Внаслідок гідролізу макромолекула ВЕП-МА набуває властивостей аніонактивного поліелектроліту через формування карбоксилатних груп (COO^-). Водорозчинні кополімери ВЕП-МК проявляють високу поверхневу активність та знижують поверхневий натяг на межі вода-повітря до 30–40 мН/м.

Це дозволяє використати ВЕП-МК як полімерну поверхнево-активну речовину (ППАР) в емульсійній полімеризації. Присутність пероксидних груп у макромолекулі ППАР зумовлює його здатність до ініціювання радикальних процесів [8, 9]. “Біфільна” природа макромолекул ВЕП-МК, гідрофільну складову яких представляють гідролізовані ланки МА (ланки МК), а гідрофобну — ліпофільні ланки ВЕП, забезпечує стабілізацію полімерно-мономерних частинок (ПМЧ) під час емульсійної полімеризації.

Очевидно, що сольобілізація Ст під час емульсійної полімеризації та формування адсорбційних шарів на міжфазній поверхні ПМЧ відбувається переважно внаслідок гідрофобно-гідрофобної взаємодії ліпофільних фрагментів поліініціатора-емульгатора, зокрема, ВЕП з Ст та з поверхнею ПМЧ гідрофобної природи (Ст, поліСт). При цьому гідратовані та іонізовані карбоксилатні групи орієнтуються у водне середовище (рис. 2). Агрегативна стабільність латексних частинок забезпечується комбінацією стеричної та електростатичної стабілізацій [11].

Перевагою використання ВЕП-МК як поліініціатора-емульгатора є наявність пероксидних груп у складі гідрофобних фрагментів ВЕП, регулярно розташованих уздовж макромолекули. Під час термолізу відбувається розклад пероксидних груп з утворенням

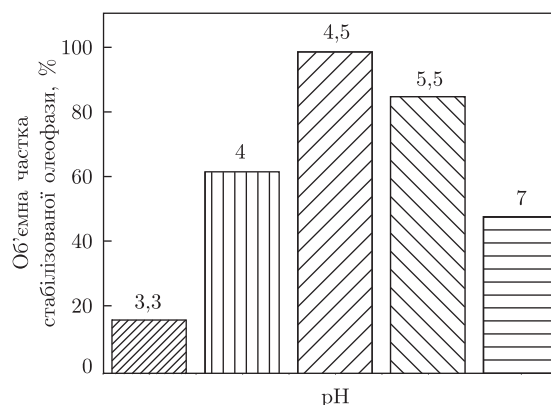


Рис. 3. Агрегативна стабільність пероксидованої Піккерінг-емульсії залежно від рН дисперсійного середовища (співвідношення водної та олеофаз 9 : 1; масова концентрація стабілізуючих латексних частинок у водній фазі — 0,36%)

трет-бутоксильних та макрорадикалів, які здатні ініціювати радикальні реакції полімеризації Ст [7]. Унаслідок рекомбінації макрорадикалів ВЕП-МК та полістирольних макрорадикалів, відбувається “прищеплення до” ПМЧ макроланцюгів ВЕП-МК та формується ковалентно-прищеплений до поверхні полістирольної частинки шар ВЕП-МК (див. рис. 2) [8, 9]. У результаті емульсійної полімеризації отримано латексні полістирольні частинки з пероксидованою поверхнею з середнім діаметром 166–220 нм та з вузьким розподілом за розмірами.

За результатами термогравіметричного аналізу зразків латексного полістиролу встановлено наявність пероксидних груп у прищеплених макромолекулах ВЕП-МК. Газорідинною хроматографією визначено склад продуктів повного розкладу пероксидних груп ВЕП та встановлено кількісний вміст ланок ВЕП у складі латексного пероксидованого полістиролу (8,7–3,2%).

Таким чином, емульсійною полімеризацією Ст у присутності пероксидовмісного ППАР ВЕП-МК отримано полістирольні частинки, поверхня яких містить ковалентно прищеплені ланцюги ВЕП-МК з дитретинними пероксидними та карбоксильними групами — Піккерінг-стабілізатори.

Формування пероксидованих Піккерінг-емульсій. Отриманий полістирольний латекс з пероксидованими частинками було використано для створення пероксидованої Піккерінг-емульсії типу о/в. У процесі емульгування та утворення гетерогенної системи частинки латексу виконували роль Піккерінг-стабілізатора — адсорбувались на міжфазній поверхні олія–вода та знижували міжфазну енергію. При цьому відбувалося капсулювання дисперсної олеофазы у дисперсійному водному середовищі зі створенням поверхневого стабілізуючого шару колоїдосоми.

Встановлено, що агрегативна стабільність пероксидованих Піккерінг-емульсій залежить від значення рН дисперсійної водної фази, у якій вони формувались, що дозволило регулювати стабільність Піккерінг-емульсій. Визначено, що стабільні до коалесценції пероксидовані Піккерінг-емульсії утворюються у межах рН 5,5–4,0 (рис. 3). У найбільш стабільній Піккерінг-емульсії, отриманій при рН 4,5, відшарування олеофазы не спостерігали впродовж одного місяця. Така залежність пов’язана з різим ступенем іонізації карбоксильних

груп у складі емульгатора ВЕП-МК залежно від рН і, як наслідок, — з різним ступенем гідратації. Зростання іонізації ВЕП-МК при високих рН приводить до зменшення, а зменшення іонізації при малих рН — до збільшення здатності адсорбування латексних частинок на міжфазній поверхні олія–вода при формуванні Піккерінг-емульсій. Разом з тим відсутність іонізації СООН-груп у стабілізуючому шарі при рН 3,0–2,5 приводить до агломерації полістирольних частинок і неможливості утворення Піккерінг-емульсій.

Синтез колоїдосом. Особливістю запропонованого в даній роботі підходу до синтезу колоїдосом є використання Піккерінг-стабілізатора з пероксидованою поверхнею. Наявність пероксидних груп на поверхні полістирольних частинок дозволяє їм брати участь у радикальних реакціях полімеризації та формувати полімерну стінку колоїдосом ковалентно закріплюючись у ній. Як темплат брали олеофазу з різним співвідношенням Ст та/або БА і ДВБ у гексадекані (табл. 1). Синтез колоїдосом здійснювали з використанням комбінованого ініціювання — ініціювання в об'ємі темплату та ініціювання від поверхні пероксидованих латексних частинок. Полімеризацію в об'ємі темплату ініціювали ДАК. При цьому утворювались кополімери полі(стирол-*ко*-дивінілбензол) (полі(Ст-ДВБ)), полі(бутилакрилат-*ко*-дивінілбензол) (полі(БА-ДВБ)) або полі(стирол-*ко*-бутилакрилат-*ко*-дивінілбензол) (полі(Ст-БА-ДВБ)).

Макромолекули цих кополімерів, на відміну від мономерів, є нерозчинними у гексадекані, внаслідок чого вони локалізувались на межі розділу олео та водної фаз та брали участь у формуванні полімерної стінки колоїдосом. У свою чергу, пероксидні групи, що локалізовані на поверхні полімерних латексних частинок Піккерінг-стабілізатора, під час термолізу забезпечують генерування вільних радикалів, які також беруть участь у радикальних реакціях ініціювання, передачі ланцюгу та рекомбінації. В результаті перебігу таких радикальних процесів полімерні ланцюги збільшуються як в об'ємі темплату (за участю мономерів і зшивального агента), так і від міжфазної поверхні (що призводить до утворення перехресних міжмолекулярних зв'язків). При цьому полімерні частинки Піккерінг-стабілізатора ковалентно закріплюються у стінці колоїдосом.

За результатами досліджень СЕМ встановлено, що діаметр синтезованих колоїдосом варіюється від 1,3 мкм до 35 мкм залежно від умов синтезу та складу реакційної суміші. На рис. 4, *a* наведено СЕМ-зображення колоїдосом полі(Ст-ДВБ)-4 (див. табл. 1). Очевидно, що полідисперсний характер розмірів колоїдосом залежить від процесу диспергування під час формування Піккерінг-емульсії, що також відзначено авторами публікації [12].

Таблиця 1. Умови формування та характеристика колоїдосом*

Тип полімеру колоїдосом	Концентрація мономерів в олеофазі, $C_{\text{мон}}$, моль/л			$\Sigma C_{\text{мон}}$, моль/л	Співвідношення мономерів/ДВБ, моль/моль	Концентрація гексадекану, моль/л	Діам. колоїдосом, D , мкм
	Ст	БА	ДВБ				
Полі(Ст-БА-ДВБ)-1	1,3	0,7	2	4	1/1	1,66	4–20
Полі(БА-ДВБ)-2	—	2	2	4	1/1	1,47	5–30
Полі(БА-ДВБ)-3	—	1,5	1,5	3	1/1	1,96	10–35
Полі(Ст-ДВБ)-4	3	—	1	4	3/1	1,76	1,7–6
Полі(Ст-ДВБ)-5	2	—	2	4	1/1	1,67	6–18
Полі(Ст-ДВБ)-6	2,25	—	0,75	3	3/1	2,18	1–3

* Співвідношення водної та олеофаз 9 : 1; концентрація ініціатора ДАК-3%; час формування 150 хв при 353 К

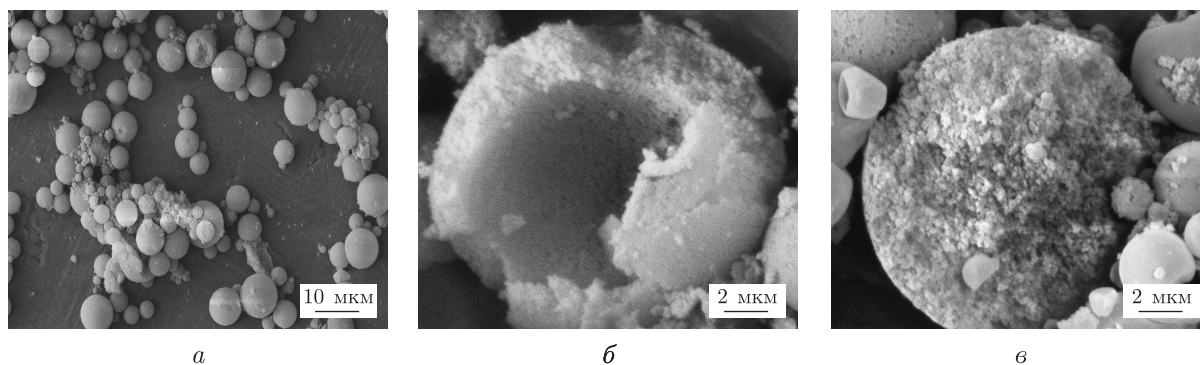


Рис. 4. СЕМ-зображення колоїдосом, синтезованих з використанням пероксидованих латексних частинок: *a, б* — зразок полі(Ст-ДВВ)-4; *в* — полі(Ст-БА-ДВВ)-1

Видно, що синтезовані колоїдосоми мають порожнину (див. *б* на рис. 4). Товщина стінки колоїдосом залежить від співвідношення мономеру та зшивального агента. Використання низькомолекулярного зшивача ДВВ призводить до утворення тривимірного ковалентно-шитого полімеру та стінки колоїдосом губчастої природи (*б*). За певних умов синтезу спостерігалось заповнення губчастим кополімером усієї порожнини колоїдосоми (*в*). Також зазначено, що зі зменшенням вмісту мономерів в олеофазі спостерігається наявність зламаних (або не до кінця сформованих) колоїдосом, що вказує на утворення недостатньо міцної або структурованої стінки за даних умов.

Таким чином, вперше було отримано пероксидовані Піккерінг-емульсії типу олія/вода з використанням Піккерінг-стабілізатора у вигляді пероксидованих латексних частинок з прищепленим шаром поліініціатора-емульгатора — полі(5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ін-альт-малеїнова кислота). На їх основі сформовані порожнисті та губчасті колоїдосоми з ковалентно закріпленими полімерними частинками Піккерінг-стабілізатора у товщі їх стінок. Формування колоїдосом здійснювали радикальною кополімеризацією вінільних мономерів у дисперсійній олеофазі Піккерінг-емульсії при ініціюванні як в об'ємі темплату, так і від поверхні шару Піккерінг-стабілізатора. Встановлено залежність стабільності Піккерінг-емульсії від значення рН водного середовища та залежність структури синтезованих колоїдосом від умов синтезу.

1. Pickering S. U. Emulsions // J. Chem. Soc., Trans. – 1907. – No 91. – P. 2001–2021.
2. Velev O. D., Furusawa K., Nagayama K. Assembly of Latex Particles by Using Emulsion Droplets as Templates. 1. Microstructured Hollow Spheres // Langmuir. – 1996. – No 12. – P. 2374–2384.
3. Dinsmore A. D., Hsu M. F., Nikolaidis M. G. et al. Colloidosomes: selectively permeable capsules composed of colloidal particles // Science. – 2002. – No 298. – P. 1006–1009.
4. Rossier-Miranda F. J., Schroen C. G. P. H., Boom R. M. Colloidosomes: Versatile microcapsules in perspective // Colloids and Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects. – 2009. – No 343. – P. 43–49.
5. Thompson R. L., Armes S. P., Howse J. R. et al. Covalently Cross-Linked Colloidosomes // Macromolecules – 2010. – No 43. – P. 10466–10474.
6. Yin D., Zhang Q., Zhang H., Yin C. Fabrication of covalently-bonded polystyrene/SiO₂ composites by Pickering emulsion polymerization // J. Polym. Res. – 2010. – No 17. – P. 689–696.
7. Voronov S., Tokarev V., Oduola K., Lastukhin Yu. Polyperoxidic surfactant for interface modification and compatibilization of polymer colloidal systems. I. Synthesis and properties of polyperoxide surfactants // J. Appl. Polym. Sci. – 2000. – **76**, No 8. – P. 1217–1227.
8. Voronov S., Tokarev V., Datsyuk V., Kozar M. Peroxidation of the interface of colloidal systems as new possibilities for design of compounds // Progr. Colloid. Polym. Sci. – 1996. – **101**. – P. 189–193.

9. Adler H.-J., Pich A., Henke A. et al. New Core-Shell Dispersions with Reactive Groups // Polym. Coll. Sci. and Technol. of Latex Systems. ACS. – 2002. – 801. – P. 276–292.
10. Васильев В. П., Кузьмина Н. Ю., Ткачук Т. А. Идентификация продуктом термического распада пероксидного мономера ВЕП // Весн. Львов. політехн. ін-та. Хімія, технологія речовин і їх застосування. – Львів, 1987. – С. 39–40.
11. Дацюк В., Токарев В., Воронов С. та ін. Електростатична стабілізація полімерних дисперсій поліпероксидними емульгаторами // Доп. НАН України. – 1998. – № 6. – С. 145–149.
12. Chen T., Colver P. J., Bon S. A. F. Organic-Inorganic Hybrid Hollow Spheres Prepared from TiO₂ – Stabilized Pickering Emulsion Polymerization // Adv. Mater. – 2007. – No 19. – P. 2286–2289.

Національний університет “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 08.12.2011

**А. И. Попадюк, Н. Ю. Соломко, А. С. Воронов, О. Г. Будисhevская,
С. Н. Варваренко, В. Я. Самарик, С. А. Воронов**

Пероксидированные Пиккеринг-эмульсии и коллойдосомы на их основе

Полистирольные латексные частицы, поверхность которых содержит ковалентно привитой слой пероксидсодержащего эмульгатора-инициатора поли(2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-ин-альт-малеиновой кислоты), использованы как Пиккеринг-стабилизаторы для получения Пиккеринг-эмульсий масло-вода. В качестве олеофазы использованы мономеры стирол и/или бутилакрилат как сшивающий агент — дивинилбензол. На основе пероксидированных Пиккеринг-эмульсий сформированы полые или губчатые ковалентно-сшитые коллойдосомы, при этом пероксидированные латексные частицы участвуют в радикальных реакциях и ковалентно связываются с материалом коллойдосом. Исследована зависимость морфологии коллойдосом от условий синтеза.

**A. I. Popadyuk, N. Y. Solomko, A. S. Voronov, O. G. Budishevskaya,
S. M. Varvarenko, V. Y. Samaryk, S. A. Voronov**

Peroxidized Pickering-emulsions and colloidosomes based on them

Peroxidized polystyrene latex particles with a covalently grafted layer of emulsifier-initiator poly-(2-tertbutylperoxy-2-methyl-5-hexen-3-in-alt-maleic acid) were used as Pickering-stabilizers to form peroxidized Pickering emulsions. Styrene and/or butyl acrylate, divinyl-benzol, and hexadecane used as a template. Peroxidized latex particles participate in the radical reactions of colloidosomes formation. On this basis, hollow or spongy covalently-grafted colloidosomes were obtained. The influence of reaction conditions on the morphology of obtained colloidosomes is studied.