

Синтез мер размера частиц на основе водных суспензий полистирольных латексных сфер

Дмитрий Вадимович Аверкин^{1,2}

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, Менделеево, Московская обл., Россия, averkin@vniiftri.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8653-3267>

² Тверской государственный университет, Тверь, Россия

Аннотация. Проведена комплексная разработка способа получения мер размера частиц на основе водных суспензий полистирольных латексных сфер. Для синтеза суспензий предложен метод затравочной эмульсионной полимеризации стирола в условиях избытка дисперсионной среды. В работе использовано оборудование из состава Государственного первичного эталона единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163-2020. Гранулометрический состав синтезированных в работе образцов суспензий исследован методами динамического рассеяния света и дифракции лазерного излучения. Изучены метрологические характеристики синтезированных суспензий. Установлено, что в зависимости от способов эмульсионной полимеризации и микроэмульгирования стирола можно получить моодисперсные микросферы полистирольного латекса различного диаметра. Исследовано влияние количества вносимого поверхностно-активного вещества на процесс квазиспонтанного микроэмульгирования мономера при затравочной полимеризации. По итогам исследований в качестве мер размера частиц предложены водные суспензии моодисперсных полистирольных латексных сфер с медианным значением диаметра частиц 0,31 и 0,54 мкм. Результаты исследований можно применять при получении моодисперсных частиц размерами более 1 мкм методом затравочной полимеризации.

Ключевые слова: частица, полистирольные латексы, микроэмульсия, суспензия, мера, эмульсионная полимеризация, коллоидная частица

Для цитирования: Аверкин Д. В. Синтез мер размера частиц на основе водных суспензий полистирольных латексных сфер // Измерительная техника. 2022. № 12. С. 64–68. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-12-64-68>

Synthesis of standard reference materials of particle size in liquid medium based on aqueous suspensions of polystyrene latex spheres

Dmitry V. Averkin^{1,2}

¹ Russian Metrological Institute of Technical Physics and Radio Engineering, Mendeleevo, Moscow Region, Russia, averkin@vniiftri.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8653-3267>

²Tver State University, Tver, Russia

Abstract. Comprehensive work has been carried out to develop a method for obtaining particle size standard reference materials based on aqueous suspensions of polystyrene latex spheres. For the synthesis of suspensions, a method of seed emulsion polymerization of styrene under conditions of excess dispersion medium is proposed. The equipment from the State Primary Standard of units of dispersed parameters of aerosols, suspensions and powdery materials was used in the work. The granulometric composition of the suspension samples synthesized in the work was investigated by the methods of dynamic light scattering and diffraction of laser radiation. Metrological characteristics of synthesized suspensions have been studied. It is established that, depending on the methods of emulsion polymerization and microemulsification of styrene, monodisperse microspheres of polystyrene latex of various diameters can be obtained. The effect of the amount of the introduced surfactant on the process of quasi-spontaneous microemulsification of the monomer during seed polymerization is investigated. According to the results of the research, aqueous suspensions of monodisperse polystyrene latex spheres with a median particle diameter of 0.31 microns and 0.54 microns were proposed as measures of particle size. The results of the research can be used to obtain monodisperse particles larger than 1 microns by seed polymerization.

Keywords: particle, polystyrene latexes, microemulsion, suspension, standard reference material, emulsion polymerization, colloidal particle

Введение. Моодисперсные частицы латексов – водная дисперсия однородных сферических частиц с узким распределением по размерам – предназначены для калибровки

аэрозольных и гидрозольных счётчиков, определения размеров пор ядерных фильтров, получения дисперсий с известным числом частиц, проверки анализаторов размера

частиц. Монодисперсные частицы латексов возможно использовать в качестве мер для воспроизведения значений дзета-потенциала и электрофоретической подвижности частиц в дисперсных системах, однако существуют сложности как в достижении необходимого значения поверхностного заряда на частице, так и в получении набора образцов в диапазоне значений ± 150 мВ [1]. В настоящее время применяют различные способы получения монодисперсных латексных сфер (частиц). Наиболее распространён способ эмульсионной полимеризации в среде с нерастворимым стиролом. В роли среды обычно выступает бидистиллированная и деионизованная вода, а в роли эмульгатора и стабилизатора полистирольных частиц – соли малорастворимых в воде карбоновых кислот – лауриновой, стеариновой, миристиновой, бегеновой [2, 3]. Также можно применять прочие малорастворимые в воде поверхностно-активные вещества (ПАВ) [4–6]. Второй способ – дисперсионная полимеризация стирола в присутствии стабилизаторов в виде различных полимеров – поливинилпирролидона, полиметилметакрилата, полиакриловой кислоты [7–10]. Указанные способы позволяют одностадийным способом получить полистирольные латексные сферы размерами менее 5 мкм. Более крупные монодисперсные латексные сферы традиционно получают эмульсионной полимеризацией путём инициирования полимеризации на поверхности готовых монодисперсных латексных сфер [6, 11, 12]. Также можно использовать со-мономер дивинилбензола для увеличения молекулярной массы частиц латексов в методе дисперсионной полимеризации [13].

Особенностью рассматриваемого в настоящей работе метода эмульсионной полимеризации путём инициирования полимеризации на поверхности готовых монодисперсных латексных сфер является точное определение массовых соотношений мономер/ПАВ как для исходной эмульсии, используемой для наращивания, так и для процесса роста частиц. Необходимо рассчитать и ввести в эмульсию такое количество ПАВ, чтобы оно, во-первых, было значительно ниже критической концентрации мицеллообразования в водной среде, а во-вторых, чтобы его количества было достаточно для образования стабильного межфазного адсорбционного слоя на поверхности частиц [3, 12]. В случае избытка ПАВ в водной среде происходит параллельная полимеризация стирола с образованием мелких частиц из смеси мономер-ПАВ за счёт образования стабильной микроэмульсии мономера, в случае недостатка – избыточное образование коагулята и образование агрегатов. Оба этих процесса приводят к увеличению степени полидисперсности готовой суспензии.

Цель настоящей работы – разработать технологию синтеза мер размера частиц на основе водных суспензий монодисперсных полистирольных латексных сфер. Для достижения поставленной цели необходимо исследовать условия полимеризации частиц латекса в условиях избытка водной фазы и процесс полимеризации стирола на поверхности

готовых латексных сфер. Для определения метрологических характеристик и дисперсных свойств полученных образцов суспензий использованы методы динамического рассеяния света и дифракции лазерного излучения.

Методы определения дисперсных свойств частиц.

Наиболее распространёнными методами определения дисперсных свойств (методов определения размеров частиц) в процессе синтеза латексных сфер являются динамическое рассеяние света (ДРС) и, в зависимости от необходимого разрешения, просвечивающая или сканирующая электронная микроскопия. Процедура пробоподготовки монодисперсных латексных сфер описана в ГОСТ Р 8.774-2011¹. Суть метода ДРС заключается в зондировании взвеси лазерным лучом, при этом часть излучения рассеивается на локальных пространственных флуктуациях показателя преломления суспензии, вызванных броуновским движением частиц. Интенсивность $I(f)$ рассеянного света пропорциональна спектральной плотности мощности этих флуктуаций. Гидродинамический диаметр d частиц рассчитывают по формуле Стокса-Эйнштейна

$$d = kT / (3\pi\eta D),$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура; η – вязкость; D – коэффициент диффузии.

Ввиду особенностей пробоподготовки образцов для методов микроскопии и математической модели расчёта корреляционной функции в ДРС эти методы не являются репрезентативными в случае контроля реакционной смеси на микроэмульгированный стирол. Также ДРС нельзя применять, если частицы взвеси имеют близкие коэффициенты диффузии. В таком случае при большей интенсивности рассеяния фракции частиц с большим коэффициентом диффузии дают больший вклад в интенсивность рассеяния, чем вызывают сдвиг функции распределения по размерам в сторону меньших размеров, и наоборот. При относительно равной интенсивности рассеяния частиц разных фракций наблюдается широкое полидисперсное распределение по размерам.

В отличие от ДРС, в методе дифракции лазерного излучения (ДЛИ) измеряют интенсивности углового рассеяния плоской монохроматической электромагнитной волны на частицах суспензии или эмульсии, т. е. наиболее близкие по размерам частицы можно разделить, а также определить в суспензии эмульгированный стирол. На основе индикатрисы рассеяния, регистрируемой многоэлементным фотоприёмным устройством, при решении обратной задачи рассеяния для моделей частиц сферической формы определяют средний размер частиц. За счёт разницы плотностей стирола ($0,909$ г/см³), полистирольных сфер ($1,05$ г/см³) и воды (1 г/см³) стирол флотирует к поверхности образца, поэтому его нельзя детектировать методом ДРС в луче лазера, однако с использованием ДЛИ детектируются как полистирольные сферы, так и стирол из-за циркуляции образца в закрытой кювете.

¹ ГОСТ Р 8.774-2011. Дисперсный состав жидких сред. Определение размеров частиц по динамическому рассеянию света.

Экспериментальные исследования. Для достижения поставленной цели синтезированы образцы моодисперсных латексных сфер размерами 0,31 и 0,54 мкм, описаны условия синтеза образцов и исследованы их метрологические характеристики.

Для приготовления исходных микроэмульсий стирола в воде использовали очищенный от стабилизатора и перегнанный под вакуумом при 50 °С стирол (99 %). Для приготовления ПАВ – лаурата калия – применяли лауриновую кислоту (99 %) и гидроксид калия (чистый для анализа). Инициатором служил водный раствор персульфата калия (99+ %). В работе использовали деионизированную воду.

Перед полимеризацией навеску лауриновой кислоты растворяли в перегнанном стироле, щёлочь и персульфат калия растворяли в воде. Водный раствор щёлочи и инициатора термостатировали при активном перемешивании в атмосфере аргона до стабилизации температуры термостата реактора при необходимой реакционной температуре с погрешностью 0,1 °С. При достижении необходимой реакционной температуры в реактор вводили стирол с растворённой навеской лауриновой кислоты и продолжали термостатирование при перемешивании. Для наращивания латексных сфер использовали чистый стирол без лауриновой кислоты.

Электронные спектры образцов в кварцевых кюветах толщиной 1 мм регистрировали при комнатной температуре в ультрафиолетовом и видимом диапазонах на длинах волн $\lambda = 190 \dots 1100$ нм спектрофотометром СФ-56 (ОКБ «Спектр», Россия). Предварительно 20 мкл образца разбавляли в 1000 мкл деионизированной воды и перемешивали. При построении кинетической кривой учитывали показатель пропускания T при $\lambda = 300$ нм для каждого образца с момента введения стирола в систему и начала полимеризации до её окончания с различным временным шагом. Окончание полимеризации определяли по двум последовательным измерениям с равным временным шагом, в которых не изменялся показатель пропускания T . Гранулометрический состав образцов измеряли анализаторами Mastersizer 2000 и Zetasizer NanoZS (Malvern Instruments Ltd., Великобритания) из состава Государственного первичного эталона единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163-2020.

Результаты измерений синтезированных мер размера частиц

n_o	Метод	d , мкм	S , %
1	ДРС	0,24	3,3
	ДЛИ	0,25	1,9
2	ДРС	0,29	5,1
	ДЛИ	0,31	2,4
3	ДРС	0,16 и 0,53	5,6
	ДЛИ	0,18 и 0,55	5,8
4	ДРС	0,33	6,0
	ДЛИ	0,31	3,2
5	ДРС	0,52	3,8
	ДЛИ	0,54	1,8

Для синтезированных образцов по измеренным медианным значениям рассчитали относительные средние квадратические отклонения (СКО) S размеров частиц по формуле

$$S = \bar{x}^{-1} \sqrt{(n-1)^{-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \cdot 100,$$

где x_i – i -е измеренное значение размера частиц; $\bar{x}$ – среднее арифметическое из n измеренных значений или показаний.

Результаты измерений (средние значения по результатам 10 измерений) синтезированных образцов – мер размера частиц двумя методами приведены в таблице, где n_o – номер образца.

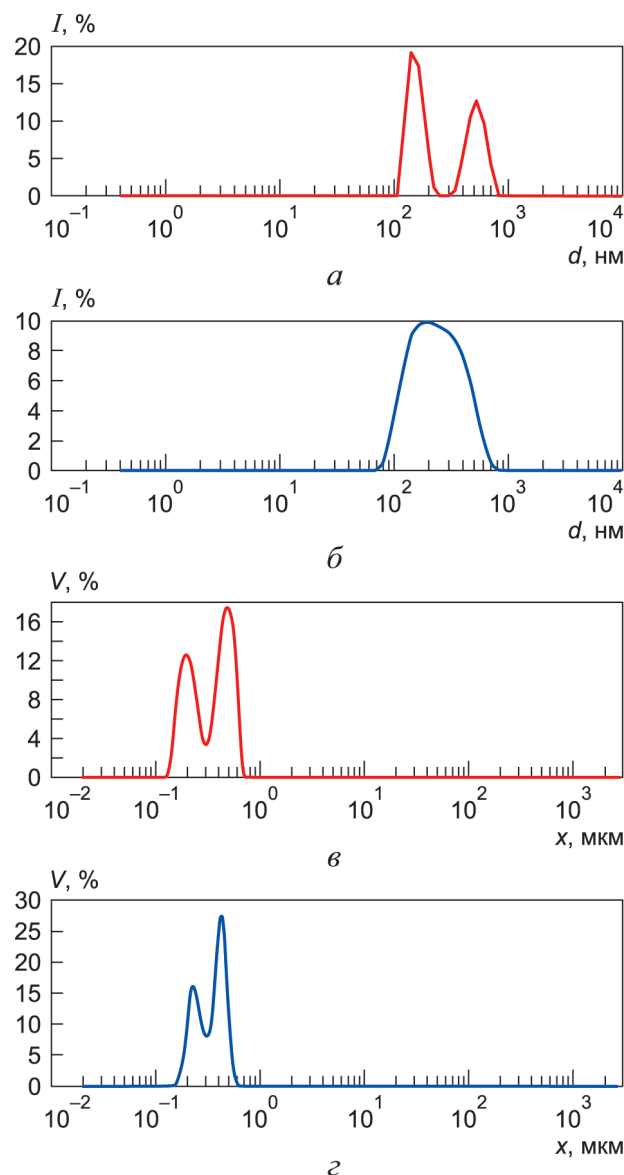


Рис. 1. Размеры частиц латексов в образцах 3 (а, в), 5 (б, г), измеренные методами ДРС (а, б) и ДЛИ (в, г); V – объемная концентрация частиц в образце

Fig. 1. Measured value of latex particle size in the sample 3 (a, c), 5 (b, d) by DLS (a, b) and SLS (c, d) methods; V – volume concentration of measured particles

Результаты и их обсуждение. Исследовали влияние процесса образования микроэмульсии, способов введения стирола в объём реактора и числа оборотов привода мешалки реактора на размер, степень полидисперсности и стабильность образующихся частиц латексов. Установили, что при капельном введении смеси «стирол – лауриновая кислота» (далее – рабочей смеси) в реактор на малых оборотах степень полидисперсности получаемого образца латексных сфер намного ниже (см. таблицу, образец 1), чем при одновременном поступлении всего объёма рабочей смеси в реактор (см. таблицу, образец 2). При введении всего объёма рабочей смеси также увеличивается медианное значение размеров частиц латексных сфер, полученное по результатам измерений анализаторами размеров частиц. Однако процесс наращивания в случае обоих методов приготовления эмульсии сопровождается параллельной полимеризацией стирола из системы мономер-ПАВ даже при концентрации ПАВ в диапазоне 0,5–1,0 % по массе относительно количества введенного стирола. Указанная концентрация ПАВ (согласно результатам экспериментов [3, 12]) исключает образование коагулята или возникновение параллельной полимеризации стирола (см. таблицу, образец 3). В процессе наращивания частиц при малых оборотах мешалки центробежной силы недостаточно, и в процессе полимеризации происходит осаждение частиц по мере увеличения их молекулярной массы. На поверхности раздела фаз стирол/вода увеличивается соотношение количества мономера к водной фазе, в которой растворены ПАВ и инициатор. Это приводит к параллельной полимеризации избытка стирола по мере уменьшения числа зародышевых частиц на границе раздела фаз. При измерениях размеров частиц образца 3 методами ДРС и ДЛИ (рис. 1, а, в) регистрируется бимодальное распределение частиц по размерам, причём мода 0,16–0,18 мкм (см. таблицу) соответствует значению наименьших стабильных частиц полистирольных сфер для водной среды с уже растворённым в ней лауратом калия [2].

Чтобы избежать параллельной полимеризации вносимого стирола на границе раздела фаз, в процессе наращивания увеличили обороты мешалки реактора до образования относительно тонкого слоя реакционной смеси. Таким образом, исключалась возможность седиментации частиц с большим молекулярно-массовым значением.

Исходную суспензию для проведения затравочной полимеризации (образец 4) получили одновременным введением всего расчётного количества рабочей смеси в предварительно подготовленную водную среду. В процессе полимеризации отбирали пробы реакционной смеси каждые 60 мин с момента введения рабочей смеси. Степень конверсии стирола контролировали путём регистрации электронных спектров пропускания в ультрафиолетовом диапазоне. Для образцов 4, 5 построены кинетические кривые (рис. 2), описывающие изменения степени пропускания T на длине волны 300 нм. Значения T уменьшаются пропорционально увеличению оптической плотности образца, что свидетельствует об увеличении числа рассеивающих частиц в суспензии. Расчётные значения электронного спектра поглощения для π - π связи бензольного кольца в молекуле стирола составляют 282 и 293 нм [14]. Соответственно, в водной эмульсии стирола с ПАВ на длине волны 300 нм регистрируется количественное и качественное превращение стирола в процессе полимеризации. Установили, что наибольшая степень конверсии

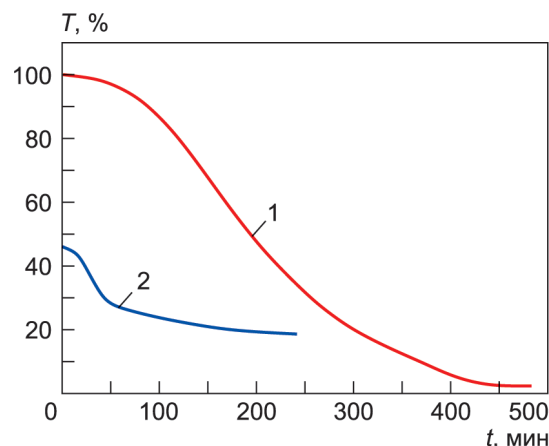


Рис. 2. Кинетические кривые 1, 2 для образцов 4, 5 соответственно

Fig. 2. Kinetic curves: sample 4 (1), sample 5 (2)

для образца 4 согласно построенной кинетической кривой достигается при времени полимеризации 450 мин.

Последнюю пробу образца отобрали спустя 480 мин с момента введения стирол-лауриновой смеси. Медианный размер полученных латексных сфер в образце 4 составляет 0,31 мкм, степень полидисперсности 1,03 по результатам 10 измерений из расчёта отношения средневесового диаметра к среднечисловому диаметру, определённых методом ДЛИ.

Наращивание проводили покапельным введением стирола в реактор с момента стабилизации температуры и прекращения продувки аргоном (образец 5). Первую пробу отобрали в момент начала дозации стирола, затем с интервалом 20 мин отобрали три пробы и далее пробы отбирали каждые 60 мин до момента достижения наибольшей степени конверсии на кинетической кривой. Наиболее показательны результаты, полученные методом ДЛИ для образца 5 в интервале 20–180 мин с момента начала введения стирола. По распределению частиц по размерам можно наблюдать увеличение размера частиц и образование (предположительно) промежуточных частиц эмульсии, состоящих из солюбилизованного ПАВ стирола. Методом ДРС частицы эмульсии не детектируются, поскольку солюбилизованный (термодинамически стабильный изотропный раствор) ПАВ стирол флотирует на поверхность измерительной кюветы, в то время как частицы латексных сфер и агрегаты находятся в зоне рассеяния лазера. Определить, что это не частицы суспензии, можно путём сравнения распределений частиц по размерам, найденным методом ДРС, когда в образце присутствуют частицы двух фракций, примерно в два раза различающихся по размерам/молекулярно-массовому распределению, т. е. полученных при наращивании на малых оборотах. Методом ДРС установили, что для образца с двумя разными, но близкими по размерам твёрдыми фазами, характерно широкое полидисперсное, но мономодальное распределение по размерам (см. рис. 1, б, г). Измерение методом ДЛИ в силу специфики пробоподготовки, а именно циркуляции малого количества образца, растворённого в избытке дисперсионной среды, позволило наблюдать и частицы суспензии (т. е. частицы латексных сфер), и частицы эмульсии солюбилизованного ПАВ стирола (см. рис. 1, г). Стирол

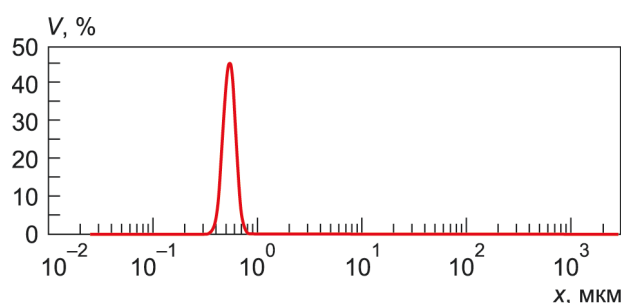


Рис. 3. Измеренное методом ДЛИ распределение частиц по размерам в образце 5

Fig. 3. Measured size distribution of sample 5 by the SLS method

и частицы латекса имеют близкие значения показателя преломления (1,54 и 1,59 соответственно). Установили, что в процессе полимеризации уменьшается число и размер частиц эмульсии, а медианное значение размера частиц латексов увеличивается. Спустя 4 ч полимеризации методом ДЛИ детектируются только моодисперсные частицы латексных сфер (рис. 3).

Медианный размер полученных латексных сфер в образце 5 составляет 0,54 мкм, степень полидисперсности по результатам 10 измерений составляет 1,01 из расчёта отношения средневесового диаметра к среднечисловому диаметру, определённых методом ДЛИ.

По результатам измерений размеров частиц в синтезированных образцах анализаторами из состава ГЭТ 163-2020 рассчитанные значения относительного СКО составили $S=6,0$ и $3,2\%$ (образец 4) и $S=3,8$ и $1,8\%$ (образец 5) методами ДРС и ДЛИ соответственно.

Закключение. Разработанная технология позволила получить стабильные моодисперсные образцы мер размера частиц в жидкости размером 0,31 и 0,54 мкм. Применение эмульсионной полимеризации стирола в условиях избытка дисперсионной среды улучшило метрологические характеристики полученных суспензий, однако необходимо учитывать, что технология чувствительна к количеству поверхностно-активного вещества в рабочей смеси. Значения относительного СКО для синтезированных образцов мер не превышают 6 %. Созданные меры обеспечат поверки, калибровки и испытания с целью утверждения типа анализаторов размеров частиц. Результаты выполненных исследований можно использовать для получения моодисперсных частиц размерами более 1 мкм методом затравочной полимеризации. Также интерес представляет дальнейшее изучение способов приготовления исходной микроэмульсии с целью улучшения метрологических характеристик синтезируемых латексных сфер для аттестации созданных мер размеров частиц в жидкости в качестве стандартных образцов.

Список источников / References

1. Беленький Д. И., Аверкин Д. В., Вишневецкий Д. В., Хижняк С. Д., Пахомов П. М. Исследования дисперсных

систем и разработка стандартных образцов дзета-потенциала частиц в жидкости // Измерительная техника. 2021. № 4. С. 58–62. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-4-58-62> [Belenkii D. I., Averkin D. V., Vishnevetskii D. V., et al., *Measurement Techniques*, 2021, vol. 64, no. 4, pp. 328–332.

<https://doi.org/10.1007/s11018-021-01936-y>

2. Грицкова И. А., Жаченков С. В., Прокопов Н. И., Ильменев П. Е. Эмульсионная полимеризация гидрофобных мономеров в высокодисперсных эмульсиях // Высокомолекулярные соединения. 1991. Т. (А) 33. № 7. С. 1476–1483. [Gritskova I. A., Zhachenkov S. V., Prokopov N. I., Ilmenev P. E., *Emulsion polymerization of hydrophobic monomers in highly dispersed emulsions*, *High-molecular Compounds*, 1991, vol. (A) 33, no. 7, pp. 1476–1483. (In Russ.)]

3. Прокопов Н. И., Грицкова И. А. Особенности гетерофазной полимеризации стирола при образовании поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз // Успехи химии. 2001. № 9. С. 890–900. [Prokopov N. I., Gritskova I. A., *Russian Chemical Reviews*, 2001, vol. 70(9), pp. 890–900.

<https://doi.org/10.1070/RC2001v070n09ABEH000669>

4. Tuncel A., Piskin E., *Biomat., Art. Cells & Immob. Biotech.*, 1991, vol. 19, no. 1, pp. 229–253.

<https://doi.org/10.3109/10731199109117830>

5. Brouwer W. M., *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, vol. 38, pp. 1335–1346.

<https://doi.org/10.1002/app.1989.070380712>

6. Ugelstad J., El-Aasser M. S., Vanderhoff J. W., *Polymer Letters Edition*, 1973, vol. 11, pp. 503–513.

<https://doi.org/10.1002/pol.1973.130110803>

7. Paulen R., Benyahia B., Latifi M. A., Fikar M., *Computer Aided Chemical Engineering*, 2013, vol. 32, pp. 721–726.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63234-0.50121-4>

8. Alexandra J. Macbeth, Zhuangsheng Lin, Julie M. Goddard, *MethodsX*, 2020, vol. 7, 101110.

<https://doi.org/10.1016/j.mex.2020.101110>

9. Wang T., Shi S., Yang F., Zhou L. M., Kuroda S., *J. Mater. Sci.*, 2010, vol. 45, pp. 3392–3395.

<https://doi.org/10.1007/s10853-010-4449-9>

10. Fan Xinlong, Jia Xiangkun, Zhang Hepeng, Zhang Baoliang, Li Chunmei, Zhang Qiuyu, *Langmuir*, 2013, vol. 29, pp. 11730–11741. <https://doi.org/10.1021/la402759w>

11. Sudol E. D., El-Aasser M. S., Vanderhoff J. W., *J. of Pol. Sci. Part A: Pol. Chem.*, 1986, vol. 24, pp. 3499–3513.

<https://doi.org/10.1002/pola.1986.080241231>

12. Vanderhoff J. W., Vitkuske J. F., Bradford E. B., Alfrey Jr. T., *J. of Pol. Sci.*, 1956, vol. 20, pp. 225–234.

<https://doi.org/10.1002/pol.1956.120209501>

13. Thomson B., Rudin A., Lajoie G., *J. of Pol. Sci. Part A: Pol. Chem.*, 1995, vol. 33, pp. 345–357.

<https://doi.org/10.1002/pola.1995.080330301>

14. Uyar Tamer, El-Shafei Ahmed, Wang Xingwu, Hacaloglu Jale, Tonelli Alan, *J. of Incl. Phen. and Macr. Chem.*, 2006, vol. 55, pp. 109–121. <https://doi.org/10.1007/s10847-005-9026-5>

Статья поступила в редакцию 03.09.2022; одобрена после рецензирования 09.11.2022; принята к публикации 11.11.2022.
The article was submitted 03.09.2022; approved after reviewing 09.11.2022; accepted for publication 11.11.2022.