КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 1, с. 53–58

УДК 544.77.051.1

ГЕНЕРАЦИЯ ЛАТЕКСНЫХ ЧАСТИЦ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СТАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ МОНОМЕР–ВОДА

© 2025 г. А. А. Оганесян[1], *, Г. К. Григорян[1], А. Г. Надарян[1], Н. Г. Григорян[1]

[1] Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии НАН РА, пр. Азатутян, 26, 0014, Ереван, Армения

**e-mail: hovarnos@gmail.com*

Поступила в редакцию 19.09.2024 г.
После доработки 16.10.2024 г.
Принята к публикации 16.10.2024 г.

Целью данной работы является поиск новых путей синтеза латексов (полимерных суспензий) с заданным размером и структурой поверхности частиц. Потребность в таких латексах не является масштабной, но их разработка и производство крайне важны для развития высоких технологий. Монодисперсные латексы особенно ценны в иммунологической диагностике широкого спектра заболеваний. В статье представлены результаты исследований зарождения латексных частиц в гетерогенной системе мономер–вода. Результаты этих исследований позволили найти условия воспроизводимого синтеза монодисперсных полистирольных латексов. С целью изменения поверхностной структуры латексных частиц в исходной мономерной фазе (стироле) растворяли цетиловый спирт. В статье представлены результаты электронно-микроскопических исследований синтезированных латексов. На поверхности латексных частиц отчетливо видны нанокристаллы этого спирта. Сделано предположение, что при глубоких конверсиях мономера в полимерно-мономерных частицах начинается процесс кристаллизации цетилового спирта.

Ключевые слова: полимеризация, латекс, цетиловый спирт, стирол, фазобразование, кристаллизация, интерфейс

DOI: 10.31857/S0023291225010064, **EDN:** USKHHX

ВВЕДЕНИЕ

Механизм зарождения и образования латексных частиц при эмульсионной полимеризации изучался многими авторами. Согласно теории Харкинса [1], в мицеллярных эмульсиях частицы латекса образуются из мицелл в виде полимерно-мономерных частиц (ПМЧ). В [2, 3] предполагается, что ПМЧ образуются также в результате гомогенной ассоциации олигомеров в водной фазе.

Латексы синтезируются и без эмульгаторов, в дисперсиях мономер–вода. Целью таких работ является синтез монодисперсных латексов с определенным химическим строением поверхности дисперсных частиц. Такой синтез возможен зачастую путем подбора мономеров и сомономеров [4–6]. В работе [7] представлены результаты систематического изучения процессов полимеризации и образования полимерной дисперсной фазы в безэмульгаторных системах мономер–вода. Авторы показали, что выбор условий проведения гетерофазной полимеризации во многом определяет коллоидные параметры конечной суспензии. В этой работе также показаны пути модификации поверхностной структуры полимерных суспензий без эмульгатора.

Механизм образования латексных частиц без эмульгатора (в отсутствие мицелл) изучен в работах [8, 9, 10]. В работе [8] измерения оптической плотности в различных зонах водной фазы в процессе полимеризации привели автора к выводу, что в результате полимеризации в интерфейсе мономер–вода мономер диспергируется на мелкие капли, содержащие полимерные молекулы. Стабильность таких полимерно-мономерных частиц, по мнению автора, обусловлена ионными концевыми группами полимерных молекул. К такому же выводу пришли и авторы [9, 10] после использования нетипичных экспериментальных методов (измерение проводимости, оптическая микроскопия и полимеризация без перемешивания) для изучения эмульсионной полимеризации стирола.

В работе [11] принимается, что в безэмульгаторых системах ПМЧ образуются также по механизму гомогенной ассоциации олигомеров в водной фазе. В работе [12] рассматривается также возможность генерации ПМЧ при проникновении растущего радикала в объем капель мономера.

В мицеллярных эмульсиях генерация латексных частиц может происходить одновременно по разным механизмам [12]. Очевидно, что по этой причине в отсутствие мицелл распределение латексных частиц по размерам сужается.

Становится очевидным, что одним из путей синтеза монодисперсных латексов может быть нахождение метода полимеризации, при котором действует только один механизм образования латексных частиц. Именно на это и направлена экспериментальная часть данной работы.

Массоперенос, протекающий в ходе реакции полимеризации на границе раздела мономер-вода, был подтвержден экспериментально при полимеризации стирола в микрофлюидике, что позволило использовать инфракрасную термоспектроскопию для одновременных измерений ИК-пропускания и термоэмиссионных изображений [13]. В этом эксперименте, в контактном слое ламинарных потоков стирола и толуола, содержащего инициатор, были зарегистрированы интенсивные тепловые и концентрационные потоки в зоне соприкосновения этих двух жидкостей. Стирол и толуол неограниченно растворимы друг в друге, и массоперенос не изменяет гомогенность системы, а в двухфазной системе стирол–водный раствор инициатора массоперенос из мономерной фазы в водную фазу может привести к насыщению водной фазы мономером [14–15]. В воде неполярные молекулы углеводородов склонны к ассоциации [16], и небольшого пересыщения достаточно для зарождения микрокапель стирола в водной фазе.

Диффузия в жидкостях – медленный процесс, и можно предположить, что микрокапли мономеров могут существовать в статической системе до тех пор, пока не превратятся в ПМЧ, стабильность которых обеспечивается ионными концевыми группами растущих радикалов и полимеров.

Образование микрокапель мономера следует также из сильной зависимости межфазного поверхностного натяжения жидкостей от температуры. Можно предположить, что смешивание жидкостей и диспергирование системы происходят в результате локального повышения температуры межфазного слоя мономер–вода при протекании там реакций полимеризации.

Пересыщение и фазообразование могут происходить и в ПМЧ, если в состав мономерной фазы входят вещества, не участвующие в реакциях полимеризации. В зависимости от природы веществ и условий полимеризации зародыши новой фазы могут появляться как в процессе полимеризации, так и при эвакуации остаточного мономера из латекса. Фазообразование в ПМЧ может происходить и при изменении температуры хранения латекса. В зависимости от строения молекул примеси, кристаллы могут расти на поверхности латексных частиц. Очевидно, что кристаллы должны быть нерастворимы в воде. В экспериментальной части статьи представлены первые результаты изучения фаз формирования в ПМЧ. Исследования проводились при полимеризации стирола в статической гетерогенной системе мономер-вода в присутствии цетилового спирта (ЦС).

Выбор ЦС был обусловлен тем, что этот спирт нерастворим в воде, не является эмульгатором и кристаллизируется из растворов органических растворителей. Также были учтены низкая плотность и температура плавления этого спирта. Все эти качества ЦС позволили нам надеяться обнаружить наноразмерные кристаллы ЦС на поверхности латексных частиц стирола.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Исходные вещества и методы исследования

Исходные материалы: стирол (Aldrich) очищали от стабилизатора перегонкой под вакуумом, персульфат калия (Sigma Aldrich), цетиловый спирт, динитрил азоизомасляной кислоты – продукты «ч.д.а», вода – двойной дистиллят.

Электронно-микроскопические фотографии получали на сканирующем электронном микроскопе Prism3 (Чехия), спектр ЯМР – на спектрометре Mercury 300 (фирма Varian). Размеры и Z-потенциал частиц латекса определяли с помощью прибора Liteizer 500.

2. Полимеризация и фазообразование в статической и полустатической системах мономер–вода

Полимеризацию проводили в пробирках с контролируемой температурой, в которых мономерную фазу (стирол или раствор ЦС в стироле) осторожно наносили на поверхность водного раствора персульфата калия (ПК). Температура эксперимента составляла 50°C, объем мономерной фазы – 2 мл, объем водной фазы – 30 мл, концентрация персульфата калия в воде – 0.4%. Сухой остаток водной фазы определялся методом гравиметрии, вязкость мономерной фазы – методом вискозиметрии.

В статической системе полимеризация сопровождается помутнением (изменением оптической плотности) водной фазы, что свидетельствует об образовании дисперсной фазы в системе. Мутность водной фазы определяли с помощью спектрофотометра СФ-24 на волне 540 нм. Эксперименты проводились одновременно в шести пробирках. Для анализа из каждой пробирки отбирали по одной пробе.

Как отметили выше, в статической системе полимеризация сопровождается помутнением водной фазы, которое фиксируется спектрометром после истечения определенного периода времени от начала полимеризации. В наших экспериментах этот период длился 90 минут и не зависел от концентрации ЦС (от 0 до 6%). Этот результат свидетельствует об инертности ЦС в процессе “эмульгирования” системы.

Фотография начальной стадии помутнения водной фазы представлена на рис. 1.

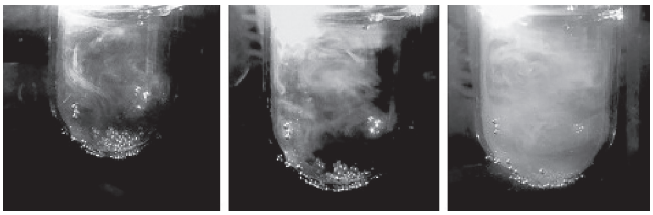


Рис. 1. Картина изменения мутности водной фазы на начальной стадии полимеризации.

Как видно на рис. 1, помутнение начинается на границе раздела мономер-вода и постепенно углубляется в водную фазу. Такая картина особенно отчётливо наблюдается при растворении инертной соли (сульфата калия) в воде [8], или этанола в стироле [17]. Сульфат калия увеличивает плотность водной фазы, а этанол уменьшает плотность дисперсных частиц. В обоих случаях повышается продолжительность пребывания дисперсных частиц в зоне их образования.

Концентрация латексов, синтезированных в статической системе, не превышает 2%. Время достижения этой концентрации составляет примерно 24 часа. Вязкость мономерной фазы за это время не меняется.

Динамика помутнения водной фазы резко изменилась, когда полимеризацию проводили в полустатической системе, в которой перемешивалась только водная фаза. Фотография этого эксперимента представлена на рис. 2. В первой пробирке полимеризация проводилась в полустатических условиях, а во второй – статическое состояние сохранялось. В полустатической системе водная фаза оставалась прозрачной в течение всего времени перемешивания (более 240 мин). По всей вероятности, именно столько времени требуется для достижения пересыщения во всем объеме водной фазы в данном эксперименте. Помутнение в этой пробирке стало наблюдаться только после приостановки механической мешалки. В контрольной пробирке были воспроизведены результаты предыдущего эксперимента (рис. 1).

В полустатической системе локальное пересыщение водной фазы невозможно, и результаты этого простого эксперимента можно считать подтверждением предположения о том, что в статической системе движущей силой зарождения микрокапель мономера является пересыщение межфазного пограничного слоя мономер–вода молекулами стирола.

Электронно-микроскопическая фотография латекса, синтезированного в полустатической системе, представлена на рис. 3. Проба отбиралась после полного помутнения водной фазы. Как видно из рисунка, латекс, синтезированный в полустатической системе, имеет довольно узкое распределение частиц по диаметру. Этот результат хорошо воспроизводится.

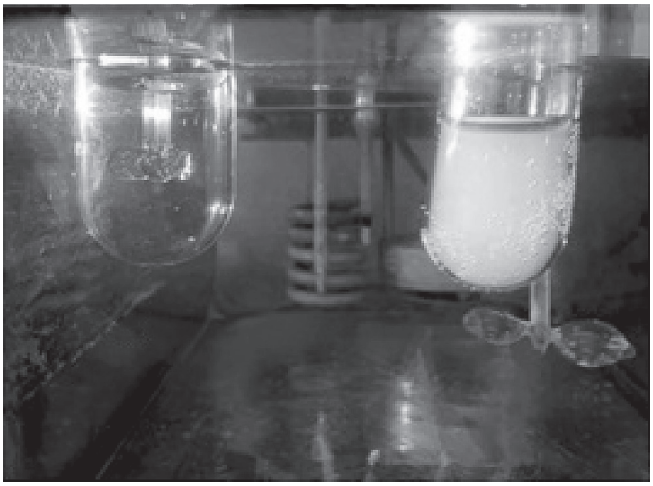


Рис. 2. Фотографии пробирок, в которых проводилась полимеризация в полустатическом (пробирка 1) и в статическом (пробирка 2) режиме.

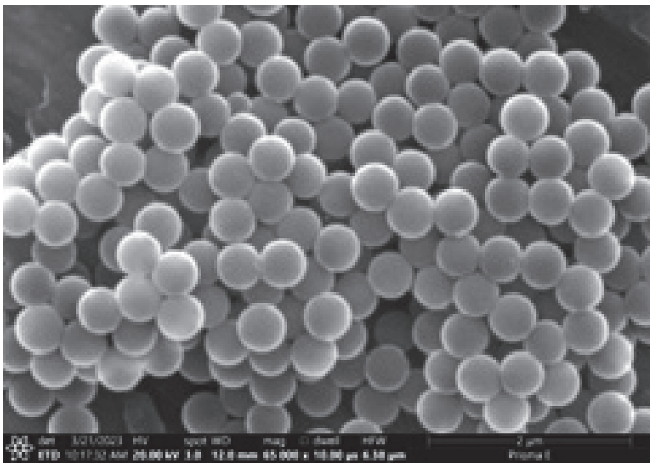


Рис. 3. Электронно-микроскопическая фотография полистирольного латекса, синтезированного в полустатической системе мономер–вода.

Синтезированные латексы стабильны (Z-потенциал частиц равен –67.3 мВ), имеют достаточно узкое распределение частиц по диаметру, что позволяет использовать их в иммунодиагностике, а также для других прикладных целей. Распределение частиц по диаметру показано на рис. 4.

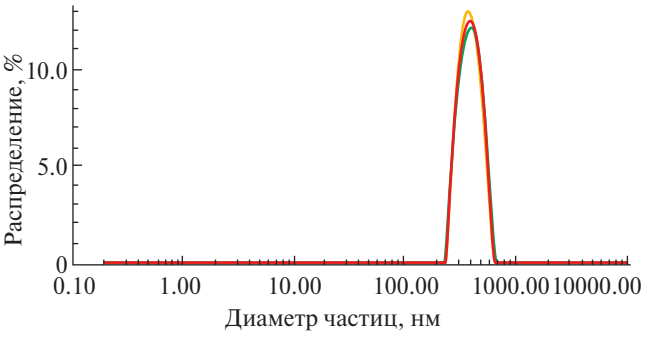


Рис. 4. Распределение частиц по диаметру латекса, синтезированных в полустатической системе стирол-водный раствор персульфата калия.

3. Фазообразование в полимер-мономерной частице

Первоначально фазообразование в ПМЧ исследовали путем полимеризации стирола в блоке. Содержание ЦС в стироле составило 6%. Полимеризацию инициировали динитрилом азоизомасляной кислоты. Кристаллизация стала наблюдаться в вязкой полимерно-мономерной смеси при медленном понижении температуры системы до 5°С. (рис. 5). Спектр ЯМР 1^H кристаллических частиц был идентичен спектру ЦС. Зарождение и рост кристалла ЦС наблюдаются также при понижении температуры раствора этого спирта в стироле (рис. 6).



Рис. 5. Появление кристаллов ЦС в блок-полимере стирола при понижении температуры до 5°С.



Рис. 6. Кристаллизация ЦС в стироле при понижении температуры раствора до 5°С. Концентрация ЦС в стироле 6%.

Электронно-микроскопические фотографии частиц латекса, синтезированных в статической гетерогенной системе стирол–водный раствор ПК в присутствии ЦС, представлены на рис. 7. На этих фотографиях хорошо видны игольчатые кристаллы и «конус роста» на поверхности ПМЧ. На этих фотографиях также видны очень мелкие сферические частицы, состав которых пока не очень ясен.

Структурные образования на поверхности частиц латекса обнаруживаются и при низких концентрациях ЦС в стироле. На рис. 8 представлена электронно-микроскопическая фотография полистирольного латекса, синтезированного при содержании 2% ЦС в стироле.

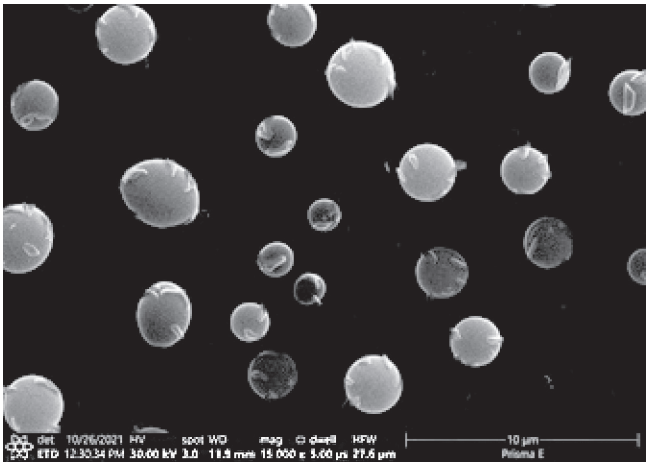


Рис. 8. Электронно-микроскопическая фотография разбавленного полистирольного латекса, синтезированного в присутствии 2% ЦС в стироле.

ВЫВОДЫ

Результаты данной работы позволили сделать окончательный вывод о том, что в статической гетерогенной системе мономер–вода интерфейс является одной из зон генераций латексных частиц, что позволило найти условия воспроизводимого синтеза монодисперсных полистирольных латексов.

В статье выявлены условия синтеза латексных частиц в гетерогенной системе мономер–вода, несущих на своей поверхности наноразмерные кристаллы органических веществ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета организации. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.



Рис. 7. Электронно-микроскопические фотографии полистирольного латекса, синтезированного в присутствии 6% ЦС в стироле.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Harkins W.D.* General theory of mechanism of emulsion polymerization. II // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 217–251. https://doi.org/10.1002/pol.1950.120050208
2. *Fitch R.M., Tsai C.H.* Homogeneous nucleation of polymer colloids: the sole of soluble oligomeric radicals //Amer. Chem. Soc. Polym. Prep. 1970. V. II. P. 811–816.
3. *Hansen F.K., Ugelstad J.* Particle nucleation in emulsion polymerization. I. Theory for homogeneous nucleation // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978 V. 16. № 8. P. 1953–1979. https://doi.org/10.1002/pol.1978.170160814
4. *Grant T.D. Shouldice, Gerald A. Vandezande, Alfred Rudin.* Practical aspects of the emulsifier-free emulsion polymerization of styrene // Eur. Polym. J. 1994. V. 30. № 2. P. 179–183. https://doi.org/10.1016/0014-3057(94)90157-0
5. Ali Safinejad, *Saeed Pourmahdian, Behzad Shirkavand Hadavand.* Emulsifier-free emulsion polymerization of acrylonitrile-butadiene-carboxylic acid monomers: a kinetic study based on polymerization pressure profile // J. Dispers. Sci. Technol. 2020. V. 41. № 2. P. 157–167. https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1496835
6. *Chad E. Reese, Sanford A. Asher.* Emulsifier-free emulsion polymerization produces highly charged, monodisperse particles for near infrared photonic crystals // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 248. № 1. P. 41–46. https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8193
7. *Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Черкасов В.Р., Чалых А.Е.* Синтез монодисперсных функциональных полимерных микросфер для иммунологических исследований // Успехи химии, 1996. Т. 65. № 2. С. 178.
8. *Oganesyan A.* Free radical polymerization and phase formation in heterogeneous monomer/water systems // *Doctoral (Chem.) Dissertation*, Moscow, Inst. of Fine Chemical Technology, 1986. (in Russ)
9. *Tauer K., Hernandez H., Kozempel S., Lazarev O., Nazaran P.* Towards a consistent mechanism of emulsion polymerization – new experimental details // Colloid Polym. Sci. 2008. V. 286. P. 499–515. https://doi.org/10.1007/s00396-007-1797-3
10. *Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Кирютина О.П., Хаддаж М., Тауер К., Коземпел С.* Изучение механизма безэмульгаторной полимеризации стирола // Высокомолек. Соед. Б. 2010 Т. 52. № 6. С. 1043–1049.
11. *Goodall A.R., Wilkinson M.C., Hern J.* Mechanism of emulsion polymerization of styrene in soap-free systems // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1977. V. 15. P. 2193–2218. https://doi.org/10.1002/pol.1977.170150912
12. *Peter A. Lovell, F. Joseph Schork.* Fundamentals of emulsion polymerization // Biomacromolecules. 2020. V. 21. № 11. P. 4396–4441. https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00769
13. *Ryu M., Kimber J.A., Sato T., Nakatani R., Hayakawaa T., Romano M., Pradere C., Hovhannisyan A.A., Kazarian S.G., Morikawa J.* Infrared thermo-spectroscopic imaging of styrene radical polymerization in microfluidics // Chem. Eng. J. 2017. V. 324. № 15. P. 259–265. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.001
14. *Kuzmin A.O., Parmon V.N., Pravdina M.Kh., Yavorskii A.I., Yavorskii N.I.* Mass transfer in a medium with a rapidly renewed interface // Theor. Found. Chem. Eng. 2006. V. 40. P. 225–232. https://doi.org/10.1134/S0040579506030018
15. *Hovhannisyan A. A., Grigoryan G.K, Khaddazh M., Grigoryan N.G.* On the mechanism of latex particles formation in polymerization in heterogeneous monomer-water system // J. Chem. Chem. Eng. 2015. V. 9. P. 363–368. https://doi.org/10.17265/1934-7375/2015.05.009
16. *Morawetz H.* Macromolecules in solutions. M.: Mir. 1967. P. 398. (in Russ)
17. *Oganesyan A.A., Grigoryan, G.K., Khaddazhb M., Gritskova I.A., Nadaryan A.G.* Polymerization in the static heterogeneous system styrene-water in the presence of methanol // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. P. 600–603. https://doi.org/10.1134/S0040579513050230

GENERATION OF LATEX PARTICLES AND PHASE FORMATION IN A HETEROGENEOUS STATIC MONOMER–WATER SYSTEM

A. A. Hovhannisyan, G. K. Grigoryan, A. G. Nadaryan, N. H. Grigoryan

The aim of this work is to find new ways to synthesize latexes (polymer suspensions) with a given size and surface structure of particles. The need for such latexes is not large-scale, but their development and production are extremely important for the development of high technologies. Monodisperse latexes are especially valuable in immunological diagnostics of a wide range of diseases. The article presents the results of studies of the nucleation of latex particles in a heterogeneous monomer–water system. The results of these studies made it possible to find conditions for the reproducible synthesis of monodisperse polystyrene latexes. In order to change the surface structure of latex particles, cetyl alcohol was dissolved in the initial monomer phase (styrene). The article presents the results of electron microscopic studies of the synthesized latexes. Nano crystals of this alcohol are clearly visible on the surface of the latex particles. It is suggested that, in deep monomer conversions, the process of crystallization of cetyl alcohol begins in polymer-monomer particles.

Keywords: polymerization, latex, cetyl alcohol, styrene, phase formation, crystallization, interface