КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 3, с. 241–246

УДК 544.777

ПРЕВРАЩЕНИЕ ВОДНОГО РАСТВОРА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В СТАБИЛЬНЫЙ МОНОДИСПЕРСНЫЙ ЛАТЕКС ПУТЕМ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СИСТЕМОЙ ГИДРОХИНОН–ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ

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

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

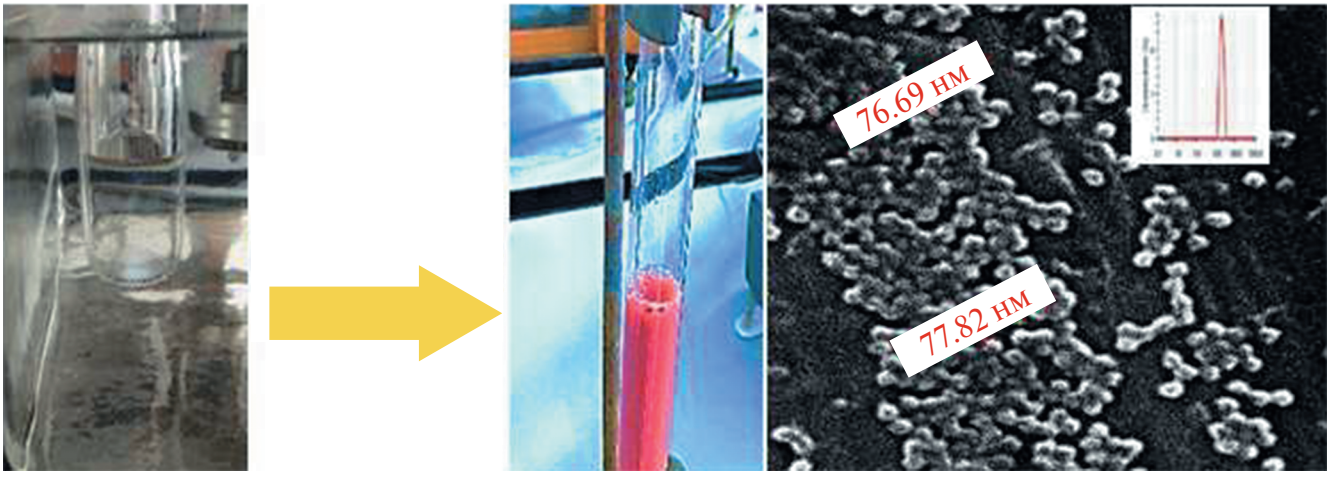
**e-mail: hovarnos@gmail.com*

Поступила в редакцию 07.01.2025 г.
После доработки 25.03.2025 г.
Принята к публикации 26.03.2025 г.

Целью данной работы было выявление возможностей синтеза стабильного латекса с узким распределением частиц путем гомогенной полимеризации в водном растворе метилметакрилата. Впервые проведена полимеризация метилметакрилата в статических условиях в водном растворе окислительно-восстановительной системы гидрохинон–персульфат калия. Предполагалось, что образующиеся на промежуточной стадии окисления гидрохинона семихиноновые анион-радикалы могут участвовать в реакциях обрыва растущих радикалов и, изменяя параметры полимерных молекул, влиять на процесс формирования латексных частиц. В статье представлены результаты исследования коллоидных параметров полученного латекса, которые показывают, что выбранные условия полимеризации позволяют воспроизводимо синтезировать монодисперсный стабильный латекс.

Ключевые слова: полимеризация, монодисперсный латекс, метилметакрилат, гидрохинон, окислительно-восстановительная система, статическая система

DOI: 10.31857/S0023291225030064, **EDN:** TALPVI



ВВЕДЕНИЕ

Сфера применения монодисперсных латексов весьма широка: калибровка аэрозольных и гидрозольных счетчиков, определение размеров пор ядерных фильтров, тестирование коррелометров и спектрометров динамического рассеяния и многое другое. Монодисперсные латексы имеют важное применение в медицине в качестве носителей лекарств и для приготовления иммунодиагностических препаратов.

Во всех вышеперечисленных областях применяются стабильные латексы низкой концентрации.

Основным методом получения латексов является эмульсионная полимеризация. Теории, описывающие механизм образования латексных частиц при эмульсионной полимеризации, пока далеки от совершенства, и можно сказать, что по этой причине синтез монодисперсных латексов с заданным диаметром частиц осуществляется, скорее всего, эмпирическим методом подбора компонентов и условий полимеризации.

Синтез монодисперсных латексов чаще всего осуществляют в безэмульгаторных дисперсиях путем подбора сомономеров и условий полимеризации [1–4]. Монодисперсные латексы низкой концентрации успешно удается получать в статической системе мономер-вода [5–7]. В работе [8] были получены однородные наносферы путем коллоидной самосборки в латексе, вызванной испарением воды.

В работе [9], сравнивая механизмы зародышеобразования в различных дисперсных системах, авторы приходят к выводу, что эффективное смешение и адекватная растворимость мономера являются важнейшими факторами, определяющими морфологию полимерных наночастиц.

В высокодисперсной системе мономер–вода зарождение и образование латексных частиц могут происходить одновременно в водной фазе, на границе раздела мономер–вода и в микрокаплях мономера [10]. Можно предположить, что одним из методов синтеза монодисперсных латексов может стать полимеризация в таких условиях, при которых генерация латексных частиц происходит только в одной из указанных зон гетерогенной системы. Одним из таких условий, несомненно, может быть гомогенная полимеризация мономера в объеме водной фазы. Исходя из этого предположения, в настоящей работе исследован процесс образования полимерной дисперсной фазы при гомогенной полимеризации метилметакрилата (ММА) в воде. Полимеризация инициировалась окислительно-восстановительной системой гидрохинон–персульфат калия (ПК).

Монодисперсные латексы на основе ММА получают разными способами. В работе [11] синтезированы сшитые катионные частицы диаметром от 150 до 300 нм методом одностадийной безэмульгаторной сополимеризации метилметакрилата и гидрохлорида. В [12], варьируя начальное значение pH эмульсии, смогли регулировать диаметр микрочастиц и получить монодисперсный латекс в субмикронном диапазоне. В [13] разработан метод получения наночастиц полиметилметакрилата размером 15–50 нм путем растворения более крупных частиц безэмульгаторных латексов в органических растворителях.

В настоящей работе, как отмечено выше, монодисперсный латекс полиметилметакрилата был получен путем инициирования полимеризации окислительно-восстановительной системой гидрохинон–ПК.

Процесс окисления гидрохинона в хинон и обратно подробно изучен как в водной среде, так и в органических растворителях [14–16]. Окисление гидрохинона персульфатом калия в водной среде является источником сульфат-ион радикалов [15, 16]. Общепринято, что ингибирующее действие гидрохинона основано на легком отщеплении водорода от молекулы гидрохинона с образованием промежуточного феноксирадикала, который не способен инициировать полимеризацию [17]. Однако феноксирадикал может вступить в реакцию обрыва с растущими радикалами, что существенно изменит длину и гидрофильно-липофильный баланс олигомерных молекул. Эти молекулярные параметры во многом определяют размер частиц и стабильность латекса.

Растворимость ММА в воде составляет примерно 1.5 г/100 мл при 20°C. Такого количества мономера более чем достаточно для получения латексов, используемых в медицине и в прикладной физике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы: ММА (Sigma Aldrich), очищенный от стабилизатора методом вакуумной перегонки при 70°C, персульфат калия (Sigma Aldrich) – продукт “чда”, гидрохинон – “чда”, вода – дистиллят.

Электронно-микроскопическая фотография латекса получена на сканирующем электронном микроскопе Prism3 (Чехия).

Коллоидные параметры водных суспензий латексных наночастиц (гидродинамический диаметр и *Z*-потенциал) с концентрацией 1 мг/мл исследовались на анализаторе размеров частиц Litesizer 500 (Anton Paar, GmbH). Измерения размеров проводились при угле рассеяния 90°. Степень полидисперсности частиц рассчитывалась автоматически по результатам измерений с использованием программного обеспечения анализатора.

Полимеризацию ММА в воде проводили в статических условиях в пробирках с контролируемой температурой, в которых ММА и гидрохинон растворяли в водном растворе персульфата калия. В статической системе полимеризация сопровождается изменением оптической плотности среды, что свидетельствует об образовании в системе дисперсной полимерной

фазы. Этот процесс исследовали путем измерения мутности среды с помощью спектрофотометра СФ-24 при длине волны 540 нм.

Конверсию мономера определяли путем взвешивания сухого остатка латекса.

Во всех экспериментах объем воды составлял 50 мл, концентрации ПК и ММА составляли 0.4% и 1.5%, соответственно, количество гидрохинона было эквивалентно молярному количеству ПК.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены результаты изменения мутности среды во времени при температурах 25 и 40°С.

Из данных рис. 1 следует, что помутнению среды предшествует определенный индукционный период. Индукционный период определяет ту концентрацию, при которой раствор насыщается молекулами полимера и начинается генерация латексных частиц. Образование частиц при полимеризации ММА в его разбавленном водном растворе исследовано Фитчом. По мнению Фитча, генерация частиц протекает в результате интенсивной флоккуляции выпавших из воды растущих радикалов [18, 19, 20]. Этот процесс наблюдали с помощью рассеяния Тиндаля [18] на самых ранних стадиях полимеризации, когда концентрация полимера достигает примерно 0.03 г/100 мл независимо от скорости полимеризации [20].

Фотографии пробирок представлены на рис. 2. Фотографии сделаны после 24 ч термостатирования системы. В пробирках *1* и *2* полимеризация проводилась при температуре 25°С, а в пробирке *3* – при 40°С. В пробирке *1* гидрохинон в систему не вводился, и раствор оставался прозрачным. В пробирках *2* и *3* были получены окрашенные латексы, что является следствием окисления гидрохинона до п.– и хинонов.

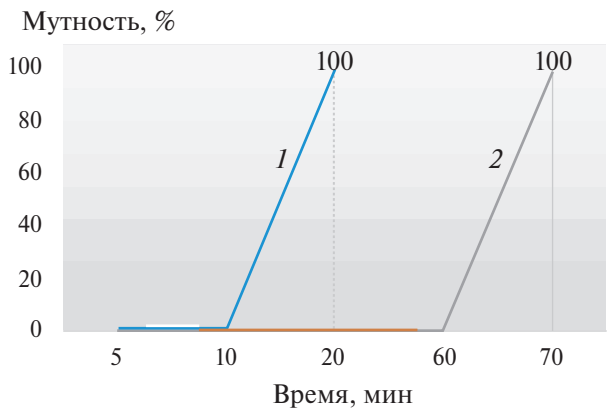


Рис. 1. Динамика изменения мутности водного раствора ММА при инициировании полимеризации окислительно-восстановительной системой гидрохинон–ПК при температурах 40 и 25°С (пробирки *1* и *2* соответственно).

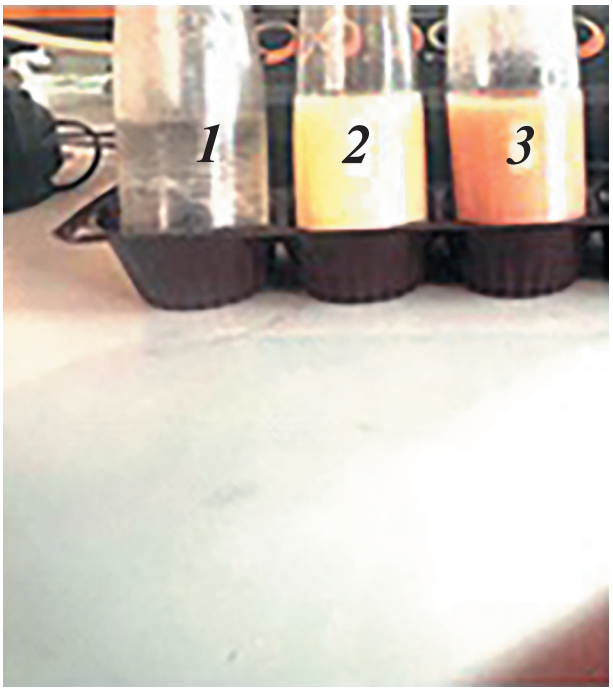


Рис. 2. Фотоснимок водного раствора ММА после 24 ч полимеризации. Температура в пробирках *1* и *2* – 25°С, в пробирке *3* – 40°С.

Цвет латекса становится более выраженным при полимеризации 60°С (рис. 3).

В отсутствие гидрохинона при 40°С и выше в пробирках наблюдается коагуляция и превращение системы в кашицу. Именно этот результат свидетельствует о существенной роли гидрохинона в процессе образования полимерных молекул и, соответственно, частиц латекса.

Образование стабильной суспензии во всех пробирках в присутствии гидрохинона позволило нам после 24 ч продолжить полимеризацию при 25°С и проследить за изменением сухого остатка латекса.

Коллоидные параметры латексов определяли тогда, когда сухой остаток латекса достиг 1.84%, что с учетом количеств ПК и хинона соответствует примерно 82.5% конверсии мономера.

Диаметр, Z-потенциал и полидисперсность синтезированных латексных частиц приведены в табл. 1 и на рис. 4. Из этих данных следует, что латексы стабильны (Z-потенциал $\gg$ 30 мВ) и имеют узкое распределение диаметров частиц.

Электронная микрофотография полученного латекса, представлена на рис. 5. На фотографии не обнаружены несферические частицы, которые могли зарождаться из продуктов окисления гидрохинона и остатков инициирующей системы при эвакуации воды.

В исследуемой нами системе основными продуктами радикальных реакций являются олигомеры, состоящие из нескольких мономерных звеньев и одной или двух ионогенных концевых групп.



Рис. 3. Фотоснимок водного раствора ММА после 24 ч полимеризации при температуре 60°С.

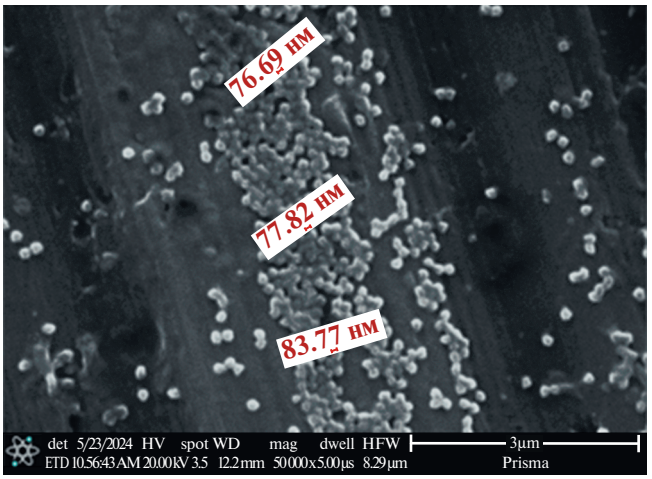


Рис. 5. Электронная микрофотография латекса, полученного при гомогенной полимеризации ММА в водном растворе окислительно-восстановительной системы гидрохинон–ПК.

Фазообразование в такой системе может протекать по механизму мицеллобразования. По такому же механизму может протекать процесс агрегации более длинных полимерных молекул, если агрегация ограничивается плотностью поверхностного заряда, обусловленного только концевыми сульфат группами молекул. При больших размерах макромолекул, когда они в воде находятся в виде клубков, потенциальный барьер фазового перехода может быть обусловлен также уменьшением энтропии системы из-за деформации клубков при их столкновении [22, 23]. Однако это слагаемое потенциального барьера будет менять только величину предельного пересыщения воды относительно полимерных клубков. Конечный размер дисперсных частиц и полидисперсность все же будут обусловлены плотностью заряда на поверхности частиц и длины полимерных молекул.

Результаты работы и их обсуждение дают основание предположить, что изучение формальной кинетики полимеризации ММА в выбранной нами системе позволит задавать диаметр частиц латекса,

Таблица 1. Коллоидные показатели латексов, синтезированных при различных начальных температурах, в присутствии гидрохинона

Начальная температура полимеризации, °С	Гидродинамический диаметр частиц, нм	Полидисперсность, %	*Z*-потенциал частиц, мВ
25	201.1	2.9	–40.3
40	175.2	2.3	–45.0
60	174.79	0.5	–50.14

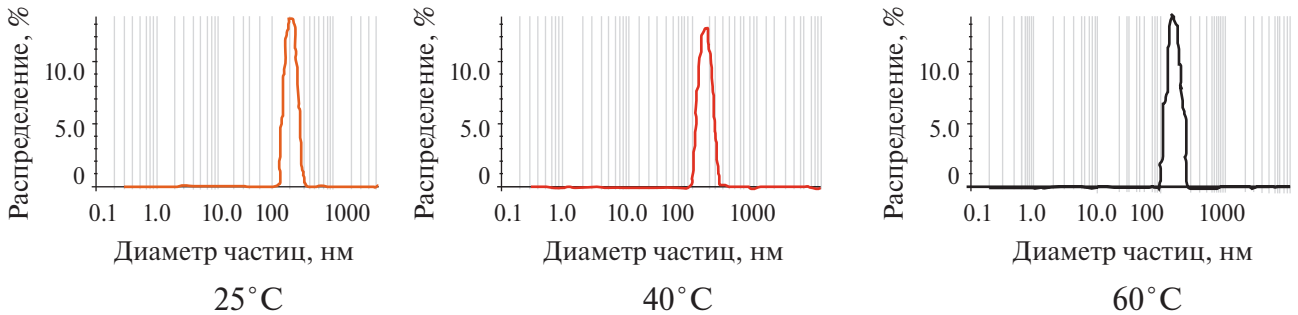


Рис. 4. Картина распределения гидродинамического диаметра латексных частиц, синтезированных в присутствии гидрохинона при различных начальных температурах.

изменяя концентрацию компонентов исходной системы и условия полимеризации.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты позволяют рассматривать инициирование гомогенной радикальной полимеризации метилметакрилата окислительно-восстановительной системой гидрохинон–персульфат калия в воде как новый способ воспроизводимого синтеза монодисперсного латекса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

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. *Grant T.D. Shouldice, Gerald A. Vandezande, Rudin A.* 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
2. *Safinejad A., Pourmahdian S., Hadavand B.S.* 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
3. *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
4. *Prokopov N.I., Gritskova I. A., Cherkasov V.R., Chalykh A.E.* Synthesis of monodisperse functional polymer microspheres for immunological studies // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. № 2. P. 167–180.
https://doi.org/10.1070/RC1996v065n02ABEH000205
5. *Oganesyan A.A.* Free-radical polymerization and phase formation in heterogeneous monomer/water systems, *Doctoral (Chem.) Dissertation*, Moscow: Moscow, Inst. of Fine Chemical Technology. 1986. (in Russ)
6. *Oganesyan A.A., Gukasyan A.V., Matsoyan S.G.* Diffusion and polymerization of styrene in an aqueous solution of potassium persulfate under static conditions // Dokl. Phys. Chem. 1985. V. 281, № 4. P. 377. (in Russ)
7. *Oganesyan, A.A., Khaddazh, M., Gritskova, I.A. et al.* 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
8. *Nankai An, Xi Chen, Mingxin Zheng, Jinying Yuan*. Colloidal crystals of monodisperse fluoro-nanoparticles by aqueous polymerization-induced self-assembly // Chem. Commun. 2023. V. 59. P. 7595–7598.
https://doi.org/10.1039/D3CC01019H
9. *Zhong F., Pan C.-Y.* Dispersion polymerization versus emulsifier-free emulsion polymerization for nano-object fabrication: A comprehensive comparison // Macromol. Rapid Commun. 2022. V. 43. № 3. P. 2100566.
https://doi.org/10.1002/marc.202100566
10. *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
11. *Шевченко Н.Н., Панкова Г.А., Шабсельс Б.М., Лаишевкина С.Г., Байгильдин В.А.* Безэмульгаторная эмульсионная сополимеризация метилметакрилата как метод получения катионных частиц для диагностики вируса клещевого энцефалита // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. № 2. С. 252–260.
12. *Menshikova A.Yu., Evseeva T.G., Peretolchin M.V., Chekina N.A., Ivanchev S.S.* Emulsifier-free polymerization of methyl methacrylate with a carboxyl-containing initiator // Polym. Sci. A. 2001. V .43. № 4. P. 607–615.
13. *Троицкий Б.Б., Локтева А.А., Беганцова Ю.Е., Новикова М.А., Конев А.Н., Федюшкин И.Л.* Получение наночастиц полиметилметакрилата диаметром 15–50 нм из латексных частиц субмикрометрового размера // Журнал Прикладной Химии. 2019. Т. 92. № 7. С. 875–880.
https://doi.org/10.1134/S0044461819070089
14. *Walling Ch*. Free radicals in solution. New York. Wiley. 1957.
15. *Dolgoplosk B.A. Tinyakova E.I.* Generation of free radicals and their reactions. Moscow. Nauka, 1982.
16. *Guin P.S., Das S., Mandal P.C.,* Electrochemical reduction of quinones in different media: A review // Int. J. Electrochem. 2011. V. 2011. № 2. P. 816202.
17. *Додонов В. А., Гришин Д.Ф.* Особенности полимеризации некоторых виниловых мономеров на элементоорганических инициаторах в присутствии гидрохинона // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1993. Т. 35. № 1. С. 47–49.

18. *Robert M. Fitch, Michael B. Prenosil, Karen J. Sprick*. The mechanism of particle formation in polymer hydrosols. I. Kinetics of aqueous polymerization of methyl methacrylate // J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp. 1969. V. 27. № 1. P. 95–118.
https://doi.org/10.1002/polc.5070270109

19. *Fitch R.M., Tsai C.H.* Polymer colloids particle formation in nonmicellar systems // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett. 1970. V. 8. № 10. P. 703–710.
https://doi.org/10.1002/pol.1970.110081007

20. *Fitch R.M.* Latex particle nucleation and growth, in ACS Symposium Series, American Chemical Society: Washington, D.C. 1981. P. 1–29.
https://doi.org/10.1021/bk-1981-0165.ch001

21. *Багдасаров Х.С., Гиваргизов Е.И., Демьянец Л.Н., Кузнецов В.А., Лабочев А.Н., Чернов А.А.* Современная кристаллография. Том 3. Образование кристаллов. Москва: Наука. 1980.

22. *Moravec G.* Macromolecules in solutions. M.: Mir. 1967.

23. *Frolov Yu.G.* Course of colloid chemistry (Surface phenomena and disperse systems). M: Chemistry. 1982.

TRANSFORMATION OF AQUEOUS METHYL METHACRYLATE SOLUTION INTO STABLE MONODISPERSE LATEX VIA POLYMERIZATION INITIATED BY HYDROQUINONE–POTASSIUM PERSULFATE SYSTEM

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

Scientific-Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry, National Academy of Sciences of Republic of Armenia, Erevan, 0014 Armenia

The aim of this work was to identify the possibilities of synthesizing stable latex with a narrow particle distribution by homogeneous polymerization in an aqueous solution of methyl methacrylate. The polymerization of methyl methacrylate was first carried out under static conditions in an aqueous solution of the hydroquinone–potassium persulfate oxidation-reduction system. It was assumed that semiquinone anion radicals formed at the intermediate stage of hydroquinone oxidation can participate in the reactions of termination of growing radicals and by changing the molecular parameters of polymer molecules, affect the process of formation of latex particles. The article presents the results of the study of the colloidal parameters of the obtained latex, which show that the selected polymerization conditions allow reproducibly synthesizing monodisperse stable latex.

Keywords: polymerization, monodisperse latex, methyl methacrylate, hydroquinone, oxidation-reduction system, static system