

## ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541,64

### О СТАБИЛЬНОСТИ БЕЗЭМУЛЬГАТОРНЫХ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ МОНОДИСПЕРСНЫХ ЛАТЕКСОВ

А. А. ОГАНЕСЯН, Г. К. ГРИГОРЯН, Г. М. МУРАДЯН и А. Г. НАДАРЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии  
НАН Республики Армения  
Институт органической химии  
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26  
e-mail hovarnos@gmail.com

Поступило 5 IV 2011

Цель работы – исследование химизма стабильности латексов, синтезированных в статической системе хлоропрен – водный раствор персульфата калия без применения эмульгаторов. С помощью рН-метрических измерений и численных расчетов установлено, что в исследуемой системе в процессе полимеризации в водной фазе накапливаются олигомеры длиной 3-8 мономерных звеньев, представляющие собой алкилсульфаты и спирты, с чем и можно связать стабильность безэмульгаторных латексов.

Рис. 2, библиографических ссылок 14.

Монодисперсные латексы имеют широкое применение в высоких технологиях. С их помощью удается получить современные медикаменты, создаются минитехнологии для получения тонких пленок, исследуются пропускание и другие физико-химические свойства биологических мембран и пленок[1-3].

Воспроизводимый синтез монодисперсных латексов чаще всего удается при радикальной полимеризации в гетерогенных системах мономер – вода, когда процесс проводится в статических условиях и без применения эмульгаторов [4-6]. Для таких систем хорошо изучены и в литературе описаны механизмы зарождения и формирования дисперсных частиц [7-10], однако факторы, обеспечивающие стабильность без-

эмульгаторных латексов, еще не выявлены и управление этим важным параметром системы пока не удается.

Стабильность безэмульгаторных латексов обусловлена химической структурой поверхностных слоев дисперсных частиц, которая, помимо других факторов, находится в прямой зависимости от природы мономера. В настоящей работе исследованы факторы, влияющие на процесс формирования поверхностных структур латексных частиц, когда безэмульгаторной полимеризации подвергается хлоропрен. Выбор этого мономера обусловлен наличием двойной связи в мономерных звеньях полимера, что может открыть возможности для дальнейшей модификации поверхности латексных частиц.

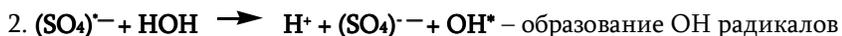
## Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Хлоропрен перегоняли в вакууме. Очищенный хлоропрен имел показатель преломления  $n_{D=20}^{20} = 1,4590$ , вода – дистиллят, персульфат калия применяли после перекристаллизации.

Безэмульгаторную полимеризацию хлоропрена проводили в статических условиях в двухфазной системе хлоропрен–водный раствор инициатора при температуре 40°C. За образованием полимерного осадка в водной фазе следили визуально. Измерения pH проводили на приборе “HI 2215 pH/ORP Meter HANNA”.

В системах мономер–вода полимеризация в основном инициируется персульфатом калия (ПК). Однако ПК как электролит должен оказывать также электростатическое дестабилизирующее влияние на дисперсную систему. Для обнаружения такого влияния инициатора в термостатированных пробирках следили за образованием полимерного осадка. При концентрации ПК выше 1% по водной фазе полимерный осадок появляется уже в начальной стадии образования латексных частиц. При низких концентрациях ПК выделения полимера из системы не наблюдается.

Химизм стабилизации безэмульгаторной дисперсной системы обусловлен радикальными реакциями, протекающими в водной фазе исследуемой системы, в которых могут участвовать молекулы воды [5]:



Вероятность реакции 2 зависит от растворимости мономера в воде и кинетических констант элементарных актов полимеризации:



4.  $RM^{\cdot} + M \rightarrow RMM^{\cdot} \rightarrow RMMM^{\cdot} \rightarrow \dots$  – рост олигомерных радикалов

5.  $R(M_{3ч 4})M^{\cdot} + R(M_{3ч 4})M^{\cdot} \rightarrow RM_{6-8}R$  или  $2(R M_{3-4})$  – реакции обрыва растущих радикалов,

где  $M$  – молекула,  $M^*$  – радикал мономера,  $R = SO_4^{\cdot-}$  или  $OH^*$

Реакция 2 протекает с изменением кислотности среды и, как показано в [5], для полимеризационной системы стирол–водный раствор ПК ее легко обнаружить измерением pH водной фазы по ходу полимеризации. Результаты проведенных нами таких измерений для системы хлоропрен–водный раствор ПК приведены на рис. 1, из которого видно, что вероятность реакции 2 и в этом случае сохраняется.

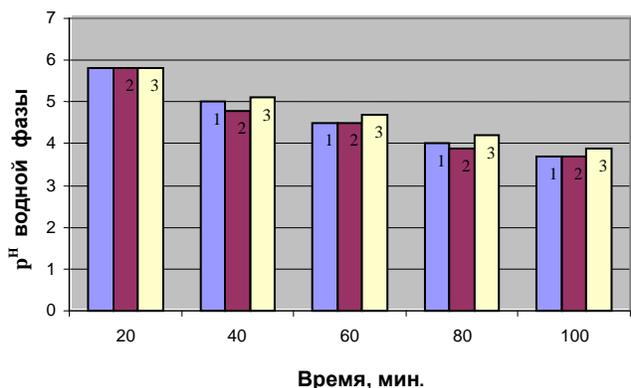


Рис. 1. Изменение pH водной фазы по ходу полимеризации в статической системе хлоропрен–водный раствор ПК. Концентрация ПК, %: 1 – 0.18; 2 – 0.2; 3 – 2.2.

Из полученного результата следует, что, несмотря на значительное различие констант элементарных актов полимеризации и растворимости в воде хлоропрена и стирола, участие молекул воды в радикальных реакциях инициирования полимеризации этих мономеров неизбежно.

Особый интерес представляло определение вероятности элементарного акта роста цепи (реакции 3 и 4) в водной фазе, т.к. именно ею обусловлено накопление в системе поверхностно-активных олигомеров, способных стабилизировать водную дисперсию полимера. Для оценки этой вероятности было рассчитано число мономерных звеньев ( $m$ ), которые успевает присоединить растущий радикал за время своего существования( $t$ ).

Согласно[11],  $t$  и  $m$  определяются уравнениями:

$$t = n/k_1 I = (1/k_1 k_0 I)^{0.5} \quad (1)$$

$$m = K_p \cdot C_0 \cdot t \quad (2)$$

где  $n$  – стационарная концентрация активных центров полимеризации;  $I$  – оптимальная концентрация ПК ( $0.01 \text{ моль/дм}^3$ );  $k_1$  и  $k_0$  – константы элементарных актов распада инициатора и квадратичного обрыва растущих радикалов;  $K_p$  – константа роста цепи;  $C_0$  –растворимость хлоропрена в воде. Численные значения этих констант приведены в [12,13] ( $k_1 = 10^6 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_0 = 3 \cdot 10^7 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ,  $k_p = 423 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ,  $C_0 \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ ). Подставляя значения констант и  $C_0$  в уравнения 1 и 2, для  $m$  получим:  $m = 3 \div 4$ .

Из полученного результата следует, что в безэмульгаторной системе хлоропрен–водный раствор ПК в процессе полимеризации в водной фазе накапливаются олигомеры длиной 3-8 мономерных звеньев (продукты квадратичного обрыва олигомерных радикалов), представляющих собой алкилсульфаты и спирты. Такие олигомеры обладают определенными поверхностно-активными свойствами [14], с чем и можно связать стабильность синтезированных полихлоропреновых латексов.

Для более точной оценки влияния поверхностно-активных олигомеров на коллоидное состояние системы рассчитали статистические доли( $\alpha$ ) олигомеров разных длин, для разных значений  $I$ . Расчет ( $\alpha$ ) проведен с помощью уравнения:

$$\alpha = (K_p C_o / K_p C_o + K_{on})^{m-1} (K_{on} / (K_p C_o + K_{on})). \quad [10,11]$$

Картина полученного распределения олигомеров по их длине представлена на рис. 2, из которого видно существенное влияние концентрации ПК на качественный состав олигомеров в водной фазе.

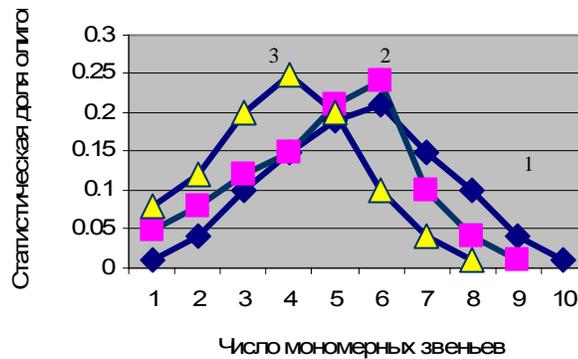


Рис. 2. Зависимость распределения олигомеров по числу мономерных звеньев от концентрации ПК: 1– 0.27% (0.01 м/дм³); 2– 0.54%; 3 – 1,08% по водной фазе.

Поверхностно-активные свойства олигомеров, содержащих 1, 2, 3 и 4 мономерных звеньев, сильно отличаются друг от друга [14].

Приведенные выше результаты указывают на реальную возможность регулирования стабильности безэмульгаторных полихлоропреновых латексов путем выбора оптимальной концентрации ПК.

### ԷՍՈՒԼԳԱՏՈՐ ԶՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻԲԼՈՐՈՂԵՆԱՅԻՆ ԼԱՏԵՔՍՆԵՐԻ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Գ. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,  
Գ. Մ. ՄՈՒՐԱՅԱՆ և Ա. Գ. ՆԱԴԱՐՅԱՆ

Աշխատանքում ցույց է տրված, որ քլորոպրեն–կալիումի պերսուլֆատ ստատիկ համակարգում էմուլգատորի բացակայությամբ ստացված լատեքսների կայունությունը պայմանավորված է ջրային ֆազում սինթեզվող մակերեկույթային ակտիվ օլիգոմերներով:

# THE STABILITY OF MONODISPERSE LATEXES OF POLYCHLOROPRENE NOT CONTAINING EMULGATOR

A. A. HOVHANNISYAN, G. K. GRIGORYAN,  
G. M. MURADYAN and A. G. NADARYAN

The Scientific Technological Center of Organic  
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA  
Institute of Organic Chemistry  
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia  
e – mail: hovarnos@gmail.com

The chemistry of stability of latexes synthesized in the emulgator-free chloroprene – aqueous potassium persulfate static system has been explored. Latex stability in the absence of emulgators is determined by radical reactions proceeding in an aqueous phase of the monomer-aqueous phase equilibrium system. pH measurements in the course of polymerization showed that involvement of water molecules is inevitable in these reactions.

1.  $2\text{K}^+ + (\text{S}_2\text{O}_8)^{2-} \rightleftharpoons 2\text{K}^+ + 2(\text{SO}_4)^{\bullet-}$  — decomposition of potassium persulfate

2.  $(\text{SO}_4)^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + (\text{SO}_4)^{2-} + \text{OH}^{\bullet}$  — formation of OH radicals

The number of monomer links that the rising radical succeeds to add during its existence in the aqueous phase was calculated and static shares of oligomers of various lengths at different concentrations of potassium persulfate were determined.

Proceeding from the obtained results it follows that in the emulgator-free chloroprene – aqueous potassium persulfate system oligomers of 3-8 monomer links that are alkyl sulfates and alcohols are stored in the aqueous phase in the process of polymerization. These oligomers have certain features of surface active compounds. This explains stability of synthesized polychloroprene latexes.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. // Успехи химии, 2004, т. 73, 15, с. 542.
- [2] Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Черкасов В.Р., Чалых А.Е. // Успехи химии, 1996, т. 65, 13, с.178.
- [3] Байбурун В.Б., Волков Ю.П., Коннов Н.П. // Вопросы прикладной физики, 2000, 16, с. 108.
- [4] Бояджян В.Г., Гукасян А.В., Оганесян А.А. // Арм.хим.ж., 1986, т. 39, 111, с. 711.
- [5] Оганесян А.А., Гукасян А.В., Киноян Ф.С. // ДАН Арм ССР, 1986, т. 825, 13, с.134.
- [6] Оганесян А.А., Григорян Г.К., Мурадян Г.М. // Хим.ж. Армении, 2009, т. 62, 13-4, с. 135.
- [7] Оганесян А.А., Григорян Г.К., Мурадян Г.М. // Хим.ж. Армении, 2006, т. 59, 13, с. 130.
- [8] Tauber K., Kozempel S., Rother G. // J. Colloid Interface Sci., 2007, v. 312, p. 432.
- [9] Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Кирюткина О.П., Тауер К., Коземпел С. // ВМС, серия Б, 2010, т. 52, 6, с. 1043.
- [10] Оганесян А.А., Григорян Г.К. // Хим.ж. Армении, 2003, т.56, 14, с. 121.
- [11] Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.,Наука, 1966, с. 15.
- [12] Елисеева В.И. Полимерные дисперсии. М., Химия, 1980, с. 294.
- [13] Hrabak F., Bezdek M., Hupkova V., Pelzbauer Z. // J. Polym. Sci., 1967, 116, p. 1345.
- [14] Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., Мир, 1979, с. 567.