

1. Мкрян Г. М., Айрапетян Р. Х., Мкрян Г. Г., Капланян Э. Е. — ЖОрХ, 1983, т. 19, № 7, с. 1387.
2. Шматов Ю. Н., Порфирьева Ю. И., Петров А. А. — ЖОрХ, 1976, т. 12, № 2, с. 305.
3. Казарян Р. А., Капланян Э. Е., Папазян Н. А., Мкрян Г. М. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 11, с. 922.
4. Мкрян Г. М., Айрапетян Р. Х., Погосян А. А., Айвазян Э. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 3, с. 242.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 389—392 (1989 г.)*

УДК 641.64.182.4/6

## КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ЛАТЕКСНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ВОДНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

Г. А. МАНУКЯН, В. Г. БОЯДЖЯН и А. А. ОГАНЕСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 XII 1987

Исследовано влияние концентрации персульфата калия на кинетику зарождения полимерной фазы в процессе полимеризации винилацетата в водном растворе. Установлено, что индукционный период фазообразования, помимо скорости полимеризации, обусловлен также электростатическим влиянием персульфата на процесс агрегации макромолекул.

Рис. 2, библиографические ссылки 3.

В работе [1] было установлено, что при полимеризации винилацетата в водном растворе персульфата калия (ПК) для зарождения дисперсной полимерной фазы система преодолевает потенциальный барьер, обусловленный наличием заряда на поверхности частиц (концевые  $\text{SO}_4^-$ -группы) и деформацией полимерных глобул при их столкновениях.

Речь идет о переходе полимерных молекул из молекулярно-дисперсного состояния в состояние дисперсных частиц диаметром порядка 100 нм. Этот процесс сопровождается резким падением пропускания света средой (рис. 1). Индукционный период процесса представляет из себя время, за которое молярная концентрация полимерных молекул в воде достигает своего максимального значения, после чего система преодолевает потенциальный барьер.

Для выявления механизма образования дисперсных частиц и поисков путей регулирования их размеров в настоящей работе исследовано влияние концентрации ПК на кинетику этого физико-химического процесса.

На рис. 2 (кр. 1) приведена зависимость индукционного периода ( $\tau$ ) образования дисперсных частиц от концентрации ПК ( $I$ ).

Зависимость напоминает кривую пороговой коагуляции коллоидных систем под действием электролита [2]. Об электростатическом влиянии ПК на стабильность системы говорит и тот факт, что при

сравнительно больших значениях  $I$  (больше 0,5%) полимеризация сопровождается осаждением полимера.

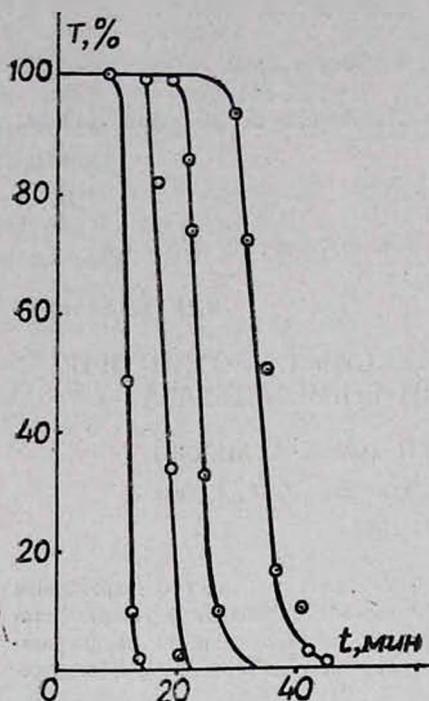


Рис. 1. Пропускание света в процессе полимеризации ВА, растворенного в воде.  $T=50^\circ$ ,  $\lambda=550$  нм,  $[K_2S_2O_8]=1 - 0,5\%$ , 2 — 0,2%, 3 — 0,1%, 4 — 0,05%.

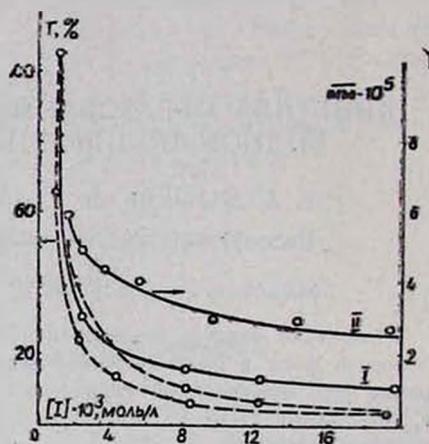


Рис. 2. 1 — Зависимость индукционного периода фазообразования от концентрации инициатора, 2 — Зависимость молекулярной массы от концентрации инициатора.

Зависимость  $\tau$  от  $I$  можно описать с помощью следующего уравнения:

$$\tau = \frac{P_m^n}{V}, \quad (1)$$

где  $P_m^n$  — предельная молярная концентрация полимерных молекул в воде, при достижении которой в системе зарождаются частицы новой фазы;  $V$  — скорость образования полимерных молекул; индекс  $n$  соответствует числу мономерных звеньев в полимерной молекуле. Мерой потенциального барьера может являться максимальное значение химического потенциала полимерной молекулы в воде ( $\Delta\mu$ ).

$$\Delta\mu = kT \ln \left( \frac{P_m^n}{P_m^0} \right), \quad (2)$$

где  $P_m^0$  — растворимость полимера в воде.

Подставляя значение  $P_m^0$  из (2) в (1), получим:

$$\tau = \frac{P_m^0 \exp \left( \frac{\Delta\mu}{kT} \right)}{V}. \quad (3)$$

Для анализа данных рис. 2 необходимо найти вид функций  $P_m^0(I)$ ,  $\Delta\mu(I)$  и  $V(I)$ . Из условий стационарности реакций полимеризации имеем:

$$V = k_1 I, \quad (4)$$

где  $K_1$ —константа термического распада инициатора.

Если условия полимеризации позволяют получить большие молекулы, то можно пренебречь влиянием концевых  $\text{SO}_4^-$ -групп на растворимость полимера в воде и определить вид функции  $P_m^0(I)$ . На рис. 2 (кр. 2) описывается изменение мол. массы при изменении  $I$  от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  моль/л. Полученные значения мол. массы позволяют сделать это допущение.

Согласно [3],

$$P_m^0 = A \exp(-bt), \quad (5)$$

где  $b$ —константа, зависящая от природы мономера.

Для гомофазной радикальной полимеризации зависимость  $m$  от  $I$  имеет следующий вид:

$$m = \frac{k_p C}{(k_0 k_1 I)^{0.5}} = k_0 I^{-0.5}, \quad (6)$$

где  $k_p$  и  $k_0$ —константы роста и обрыва цепей,  $C$ —концентрация мономера. Так как мы рассматриваем процессы полимеризации до появления новой фазы (когда система еще гомогенна), то можно написать:

$$P_m^0 = A \exp\left(-\frac{B}{I^{0.5}}\right), \quad (7)$$

где  $B = bk_0$ . Подставляя (7) и (4) в (3), получим:

$$\tau = \frac{A \exp\left(\frac{\Delta\mu}{kT} - \frac{B}{I^{0.5}}\right)}{k_1 I}, \quad (8)$$

Пунктирные кривые рис. 2 соответствуют зависимости:

$$\tau = \frac{\text{const}}{k_1 I}. \quad (9)$$

Как следует из рисунка, зависимость  $\tau$  от  $I$  имеет примерно такой же вид, как это предсказывает (9), т. е. с увеличением  $I$  разность  $\frac{\Delta\mu}{kT} - \frac{B}{I^{0.5}}$  остается постоянной. Таким образом, с увеличением  $I$   $\Delta\mu$  уменьшается, что говорит в пользу сделанного предположения относительно электростатического влияния персульфата калия на процесс агрегации.

ԼԱՏԵՔՍԱՑԻՆ ՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ  
ՋՐԱՑԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻԱՑԻ ԳԵՊԷՌՈՒՄ

Գ. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Վ. Գ. ԲՈՅԱԺՅԱՆ Ե Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆԵՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կալիումի պերսուլֆատի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը պոլիմերային ֆազայի առաջացման կինետիկայի վրա, վինիլացետատի ջրային լուծույթում պոլիմերման ընթացքում: Հաստատված է, որ բացի պոլիմերման արագությունից ֆազագոյացման ինդուկցիոն ժամանակամիջոցը պայմանավորված է նաև մակրոմոլեկուլների ագրեգացիայի վրա պերսուլֆատի էլեկտրաստատիկ ազդեցությամբ:

KINETICS OF LATEX PARTICLES FORMATION IN AQUEOUS  
POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE

G. A. MANUKIAN, V. G. BOYAJIAN and A. A. HOVHANESSIAN

It has been investigated the influence of potassium persulfate concentration of the kinetics of polymer phase generation in aqueous polymerization of vinyl acetate. It has been established that the induction period of the phase generation as well as polymerization rate are attributed to the electrostatic influence of persulfate on macromolecules aggregation process.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Манукян Г. А., Бояджян В. Г., Оганесян А. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 3, с. 193.
2. Фролов Ю. Г. — Курс коллоидной химии. М., Химия, 1982, с. 333.
3. Моравец Г. — Макромолекулы в растворе. М., Мир, 1967, с. 62.

Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 392—396 (1989 г.)

УДК 678.744+678.046.3

МОДИФИКАЦИЯ МЕЛА КАРБОКСИЛАТНЫМИ  
ЛАТЕКСАМИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

С. М. АЙРАПЕТЯН, Г. В. ПОКРИКЯН, А. К. БАДАЛЯН, С. Е. ИСАБЕКЯН,  
В. Р. ИСРАЕЛЯН և Л. А. АКОПЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 XII 1987

Исследованы закономерности модификации природного обогащенного мела латексами сополимеров винилацетата с кротоновой кислотой, морфология полимерного покрытия на поверхности дисперсной фазы и связь между ними.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 11.

Модификация поверхности дисперсных частиц латексами полимеров позволяет получать наполнители с различными по химической природе покрытиями [1—3]. По сравнению с другими методами модификации наполнителей полимерами—из раствора, путем полимеризации