

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МОНОМЕРА НА МЕХАНИЗМ ЗАРОЖДЕНИЯ БЕЗЭМУЛЬГАТОРНЫХ ЛАТЕКСНЫХ ЧАСТИЦ В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ МОНОМЕР–ВОДА

Полученные нами ранее результаты по теории образования водных дисперсий полимеров позволили установить, что при радикальной полимеризации в гетерогенных системах мономер–вода топохимический механизм образования дисперсных частиц предопределяется термодинамическими и коллоидными параметрами начальной системы [1,2]. Так как эти параметры, помимо внешних факторов, находятся также в зависимости от физической природы мономера, то можно ожидать, что механизм зарождения полимерной фазы при переходе от одного мономера к другому меняется. Для выяснения этого вопроса в настоящей работе с помощью расчетов определены вероятности образования полимерных молекул и латексных частиц в воде при полимеризации стирола и винилацетата(ВА) в безэмульгаторной равновесной системе мономер–вода. Показано, что механизм зарождения латексных частиц определяется растворимостью мономера в воде и значениями констант элементарных актов радикальной полимеризации.

Полученные результаты и выводы

При термостатировании системы мономер-водный раствор персульфата калия после определенного индукционного периода происходит почти мгновенное помутнение водной фазы, свидетельствующее о появлении в системе микрочастиц полимера (рис.).

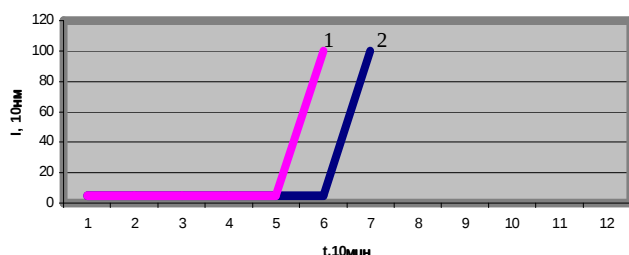
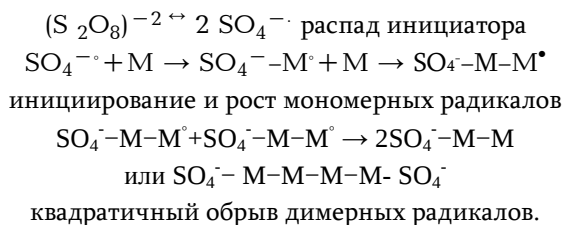


Рис. Картина изменения интенсивности светорассеяния $I(90) \cdot 10^4 \text{ нм}^{-1}$ в водной фазе во времени: 1. ВА-вода, 2.стирол-вода

В работах [1-3] было показано, что в системе стирол–вода латексные частицы зарождаются в виде микрокапель мономера на границе раздела фаз и по ходу полимеризации погружаются в воду (плотность полимера >1). В итоге водная фаза превращается в высокостабильный 5% латекс. Из этих результатов следует, что в системе стирол–вода в процессе полимеризации в водной фазе имеется вероятность димеризации растущих радикалов и накопления поверхностно-активных олигомерных молекул (ПАВ), состоящих из двух или четырех мономерных звеньев и SO_4^- концевой группы. Образование ПАВ можно представить по следующей схеме:



В отличие от системы стирол–вода, в системе ВА–вода помутнение сопровождается коагуляцией латексных частиц. Нестабильность поливинилацетатной дисперсии можно объяснить тем обстоятельством, что в системе ВА–вода из-за сравнительно высоких значений константы роста цепи и растворимости ВА в воде, растущие радикалы в основном успевают расти до больших размеров. В этом случае процесс фазообразования может протекать по механизму массовой кристаллизации из пересыщенных растворов. Тогда минимальный размер, при котором зародыш не растворится в воде и будет расти, можно определить исходя из термодинамической теории фазообразования, согласно которой, условие появления зародыша определяется уравнением:

$$\Delta\mu = 2v_s\gamma/r, \quad 1)$$

где γ – удельная свободная энергия межфазной границы, v_s – удельный объем полимерной молекулы, r – радиус зародыша, $\Delta\mu$ – разность химических потенциалов молекулы в маточной среде и зародыше. Так как полимеризация – необратимый процесс, то при кинетической возможности роста цепи до превращения растущего радикала в клубок, последнему можно приписать объемные (v_s) и солюбилизующие свойства (γ), и тем самым рассматривать как зародыш полимер-мономерной частицы.

Чтобы оценить такую возможность, а также вероятность образования ПАВ в системе стирол–вода, первоначально определим время жизни (t) растущего радикала в насыщенном мономером водном растворе инициатора:

$$t = n_{ст}/k_1I = (1/k_1k_0I)^{0.5} \quad 2) \quad (4)$$

$n_{ст}$ – стационарная концентрация активных центров полимеризации, I – концентрация инициатора $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (оптимальная = 0,01 мол/дм^3), k_1 и k_0 –

константы элементарных актов распада инициатора и квадратичного обрыва растущих радикалов. Численные значения этих констант стирола и ВА примерно одинаковы [5-7] и равны:

$$k_1 \approx 10^{-6} \text{ с}^{-1}, k_0 \approx 3 \cdot 10^7 \text{ дм}^3 / \text{мол} \cdot \text{с}.$$

Подставляя значения I , k_1 и k_0 в 2, получим:

$$\tau \approx 0,55 \text{ с.} \quad (3)$$

Число мономерных звеньев (m), которые растущий радикал за 0,55 с успевает присоединить, определяется уравнением 4:

$$m = K_p \cdot C_0 \cdot \tau, \quad (4)$$

где K_p – константа роста цепи, C_0 – растворимость мономера в воде.

При 50°C значения K_p и C_0 для стирола и ВА соответственно равны:

$$\text{стирол- } K_p \approx 125 \text{ дм}^3 / \text{мол} \cdot \text{с}, C_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ мол} / \text{дм}^3 \quad (6)$$

$$\text{ВА-} K_p \approx 1860 \text{ дм}^3 / \text{мол} \cdot \text{с}, C_0 = 0,3 \text{ мол} / \text{дм}^3 \quad (7)$$

Подставляя значения K_p и C_0 в 4, для m получим:

$$\text{стирол - } m_{\text{ст}} \approx 1, \text{ ВА - } m_{\text{ВА}} \approx 300 \quad (5)$$

Так как в воде растущие радикалы ВА уже при $m > 30$ превращаются в клубок и могут солюбилизовать мономерные молекулы(5), то значение $m_{\text{ВА}} > 300$ дает основание предположить, что зарождение дисперсной фазы поливинилацетата с большой вероятностью происходит по механизму массовой кристаллизации.

Для оценки вероятности образования ПАВ в исследуемых системах определим статистическую долю (α) олигомерных молекул, содержащих 2 или 4 мономерных звена в продуктах квадратичного обрыва радикалов:

$$\alpha = (K_p C_0 / K_p C_0 + K_0 n_{\text{ст}})^{m-1} \cdot K_0 n_{\text{ст}} / (K_p C_0 + K_0 n_{\text{ст}}) \quad (6) \quad (4)$$

Численный расчет α при $m=2$ дает следующий результат:

$$\text{для стирола } \alpha_{\text{ст}} \approx 0,23, \text{ для ВА } \alpha_{\text{ВА}} \approx 0,0006$$

Из этих значений α следует, что несмотря на отсутствие кинетической возможности роста цепи, примерно 23% первичных радикалов стирола успевают расти до димера. Такое количество ПАВ более чем достаточно для стабилизации 5% водной дисперсии полимера.

Низкое значение α при полимеризации ВА исключает возможность образования ПАВ в системе, чем и объясняется нестабильность безэмульгаторных латексов поливинилацетата.

**ՄՈՆՈՄԵՐԻ ԲՆՈՒՅԹԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՈՒՐ-ՄՈՆՈՄԵՐ
ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԱՌԱՆՑ ԷՄՈՒԼԳԱՏՈՐԻ ԼԱՏԵՔՍԱՅԻՆ ՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ
ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎՐԱ**

Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Գ. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Թվային հաշվարկի օգնությամբ որոշված են պոլիմերային մոլեկուլների և լատեքսային մասնիկների առաջացման հավանականությունները ստիրոլ-ջուր և վինիլացետատ-ջուր հավասարակշռված համակարգերում և ցույց է տրված, որ այդ պրոցեսների մեխանիզմները պայմանավորված են մոնոմերների լուծելիությամբ ջրում:

**THE INFLUENCE OF THE NATURE OF THE MONOMER ON MECHANISM
OF THE GENERATION LATEKSNYH PARTICLES IN TWO-PHASE SYSTEM
MONOMER- WATER**

A. A. OGANESYAN and G. K. GRIGORYAN

In persisting work are determined probability of the forming the polymeric molecules and particles in water at polymerisation of the styrene and vinylacetat in system monomer-water. It Is shown that mechanism of the generation of the particles is defined solubality of the monomer in water and importances of the constants of the elementary acts radical polymerisation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Оганесян А.А., Гукасян А.В., Бояджян В.Г.* // Арм.хим.ж., 1986, т.39, №3, с.190.
- [2] *Хабиболла Бахраванд, Капустина А.А., Оганесян А.А., Грицкова И.А., Измайлова В.Н.* Термодинамические и реологические характеристики межфазной границы раздела мономер/вода при полимеризации стирола в статических условиях.
- [3] *Оганесян А.А., Гукасян А.В., Бояджян В.Г., Мацюян С.Г., Грицкова И.А., Проведников А.Н.* // ДАН СССР, 1985, т.281, №5, с. 1145.
- [4] *Багдасарьян Х.С.* Теория радикальной полимеризации, М., Наука, 1966
- [5] *Hansen F.K., Ugelstad J. P.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, v.16, №8, p. 1953.
- [6] *Елисеев В.И.* Полимерные дисперсии, М., Химия, 1980.
- [7] Полимеризация виниловых мономеров, М., Химия, 1973.

Институт органической химии НАН
Республики Армения, Ереван

**А. А. ОГАНЕСЯН
Г. К. ГРИГОРЯН**

Поступило 27 XI 2003