

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541,64

О КИНЕТИКЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РАВНОВЕСНОЙ СТАТИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЕ МОНОМЕР- ВОДНЫЙ РАСТВОР ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ

Полимеризация в статической системе мономер – вода является одним из немногих способов получения монодисперсных иммунодиагностических латексов[1-4].

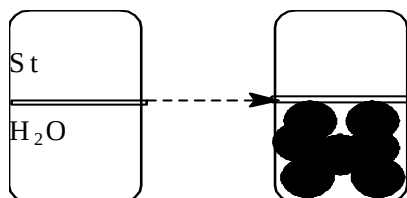


Рис. 1. Схематическое изображение превращения водной фазы в латекс в статической двухфазной системе мономер-вода.

Механизм полимеризации в статической системе мономер– вода исследовался многими авторами [4,5], однако вопросы, связанные с формальной кинетикой полимеризации в этой системе, до сих пор остаются открытыми. В частности, пока нет ясности относительно определения конверсии мономера и времени завершения полимеризации. Для выяснения этих вопросов в настоящей работе по ходу статической безэмульгаторной полимеризации стирола измеряли вязкость мономерной фазы и сухой остаток полученного латекса. Выяснилось, что за более, чем двое суток выдерживания двухфазной системы стирол–водный раствор $K_2S_2O_8$ при $50^\circ C$ вязкость мономерной фазы не меняется. За это же время сухой остаток водной фазы при концентрации $K_2S_2O_8$, равной 0,2%, достигает 2% (рис. 2).

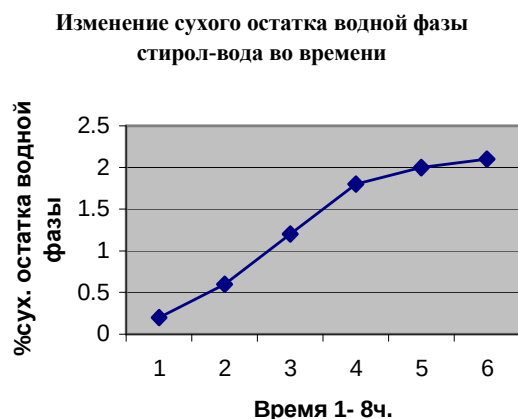


Рис. 2. Изменение сухого остатка водной фазы во времени при полимеризации стирола в статической системе стирол-вода.

При более длительном выдерживании системы сухой остаток водной фазы практически не увеличивается, а мономерная фаза медленно превращается в полимер (после пяти суток выдерживания системы обнаруживается незначительное увеличение вязкости мономерной фазы). По всей вероятности, полимеризация на межфазной границе исследуемой системы на какой-то стадии процесса приводит к образованию тонкой полимерной пленки и массообмен между фазами приостанавливается. Из приведенных результатов следует, что установление времени завершения полимеризации в статической двухфазной системе фактически сводится к установлению времени завершения роста размера и числа латексных частиц в водной фазе.

Размеры латексных частиц и их изменение во времени исследовались с помощью электронного микроскопа (рис. 3).

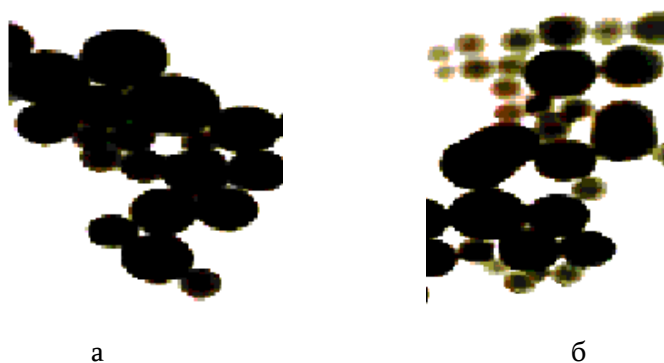


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки безэмульгаторных латексов, полученных: 1а – после 5,5 и 1б – после 100 ч полимеризации стирола в статической системе стирол- вода.

Снимки соответствуют латексам, полученным в двухфазной статической системе стирол–водный раствор $K_2S_2O_8$ при $50^\circ C$ после 5,5 ч полимеризации (рис. 3а) и после 100 ч выдерживания системы (рис. 3б).

За первые 5-6 ч полимеризации средний размер частиц увеличивается и достигает до 300 нм (рис. 3а). При более длительном выдерживании системы размеры частиц почти не увеличиваются, но в системе появляются мелкие частицы, и распределение частиц по размерам претерпевает существенное изменение (рис. 3б). Появление мелких частиц, возможно, связано с фазовыделением из продуктов радикальных реакций стирола в водном растворе $K_2S_2O_8$ [6].

Результаты настоящей работы позволяют сделать следующие предположения.

1. О кинетике безмульгаторной полимеризации, по всей вероятности, можно говорить тогда, когда система перемешивается и соотношение фаз в какой-то мере характеризует начальное и конечное состояния системы. В статической системе более разумно говорить о кинетике роста латексных частиц и изменении их распределения по размерам.

2. Получение концентрированных латексов в безмульгаторном статическом режиме полимеризации, по всей вероятности, невозможно. Однако из-за очень хорошей воспроизводимости полимеризацию в двухфазной системе можно успешно применять для синтеза монодисперсных латексов, и варьированием времени выдержки системы можно получать различные наборы латексных частиц.

ՄՈՆՈՄԵՐ–ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՎԱԾ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ՊՈԼԻՄԵՐԻՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Գ.Մ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ջուր-մոնոմեր հավասարակշռված ստատիկ համակարգում կալիումի պերսուլֆատով հարուցված պոլիմերման ժամանակ մոնոմեր ֆազում մածուցիկության փոփոխությունն աննշան է և պոլիմերման արագության մասին կարելի է դատողություններ անել միայն ելնելով ջրային ֆազում առաջացած լատեքսային մասնիկների քանակության փոփոխությունից:

ABOUT KINETIC POLYMERIZATIONS IN EQUILIBRIUM STATIC SYSTEM MONOMER - WATER SOLUTION POTASSIUM PERSULFATE

G. M. MURADYAN

On the basis of the lead experiences it is possible to conclude, that about kinetic polymerizations in equilibrium system monomer - water solution potassium persulfate most likely, can be spoken when the system mixes up also a parity of phases in what that to a measure characterizes an initial and final condition of system. In static system it is more reasonable to speak about kinetic growth latex particles and change of their distribution in the sizes.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Оганесян А.А., Мелконян Л.Г., Грицкова И.А., Багдасарян Р.В.* // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, №3, с. 284.
- [2] *Оганесян А.А., Бояджян В.Г., Гукасян А.В., Грицкова И.А., Праведников А.Н.* // ДАН СССР, 1985, т. 281, №5, с. 1145.
- [3] *Оганесян А.А., Григорян Г.К.* // Хим.ж. Армении, 2003, т. 56, №4, с.121.
- [4] *Елисеева В.И.* Полимерные дисперсии. М., Химия, 1980, с.294.
- [5] *Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Черкасов В.Р., Чалых А.Е.* // Успехи химии, 1996, т.65, с.178
- [6] *Оганесян А.А., Гукасян А.В., Киноян Ф.С.* // ДАН Арм ССР, 1986, т.82, №3, с.134.

Институт органической химии НТЦ ОФХ
НАН Республики Армения, Ереван

Г. М. МУРАДЯН

Поступило 29 I 2008