

**К МЕХАНИЗМУ ГЕНЕРАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ
В ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ
МОНОМЕР –ВОДА**

В гетерогенной статической системе стирол–водный раствор персульфата калия полимерные реакции, протекающие вблизи границы раздела фаз, диспергируют систему таким образом, что мономерная фаза остается неизменной, а водная фаза превращается в дисперсию [1-3]. Такая картина наблюдается также при иницировании полимеризации маслорастворимым инициатором [4]. Статическое условие и отсутствие эмульгатора в системе являются необходимыми условиями синтеза монодисперсных латексов, однако в таких условиях конверсия мономера длится очень долго. В поисках путей воздействия на кинетику полимеризации и формирования дисперсных частиц в систему был введен метанол. Было известно, что распад персульфата калия в метаноле сильно ускоряется [5].

Полимеризацию проводили в пробирках диаметром 30 мм при 60°C. Статическую систему создавали путем осторожного наслоения стирола на водную фазу. Концентрация персульфата калия в водной фазе составляла 0.4%, количество введенного в систему метанола – 5 мл, объем водной фазы – 30 мл, объем стирола – 2 мл. За процессом образования дисперсных частиц следили измерением индукционного периода помутнения водной фазы на спектрофотометре “СФ-24”. Опыты проводились сериями. В одной из серий опытов метанол вводился в систему путем наслоения на поверхность водной фазы и, помимо существенно сокращения индукционного периода, наблюдалась редкая топологическая картина помутнения водной фазы. Фотоснимки пробирок, сделанные в разные промежутки времени, приводятся на рисунке, из которого видно, что мутность появляется в средней локальной части водной фазы. В дальнейшем она приобретала выраженную конусообразную форму и стремилась к границе раздела фаз мономер-вода.

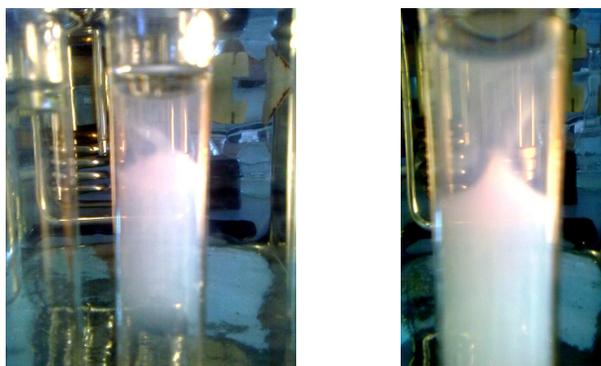


Рис. Фотоснимки водной фазы после образования мутности.

Стремление мутности к границе раздела фаз свидетельствует о том, что плотность дисперсных частиц намного меньше плотности водной фазы и, следовательно, они представляют собой микрокапли мономера с низким содержанием полимерных молекул.

Образование микрокапель в статической системе мономер–вода свидетельствует о возрастании свободной энергии системы и достижении пересыщения водной фазы мономером. Представленный рисунок является прямым экспериментальным доказательством теоретической модели безэмульгаторной гетерофазной полимеризации [2,6,7], согласно которой, микрокапли мономера зарождаются в водной фазе по механизму массового фазообразования из пересыщенных растворов. В воде молекулы стирола имеют тенденцию к ассоциации[8], и для зарождения устойчивой капли нужно небольшое пересыщение, которое, согласно[2,7], достигается массопереносом, вызванным реакциями полимеризации на границе раздела фаз. Наличие метанола в системе увеличивает растворимость стирола в воде и процессы массопереноса протекают более интенсивно. Дополнительные конвекционные потоки через границу раздела фаз могут быть вызваны также из-за участия метанола в химических реакциях в воде. Все эти факторы могут создать градиент плотности по высоте водной фазы и стать причиной наблюдаемой картины локализации дисперсных частиц в узком пространстве водной фазы.

Статическую систему мономер–вода можно рассматривать как большую каплю мономера в воде и приведенные экспериментальные результаты считать свидетельством того, что одним из механизмов образования полимерно-мономерных частиц при полимеризации стирола в мицеллярных эмульсиях может являться диспергирование больших капель мономера под воздействием реакции полимеризации в системе[2,7].

**ՋՈՒՐ- ՄՈՆՈՄԵՐ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻՈՆ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԴԻՍՊԵՐՍ
ՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՊԱՐԶԱԲԱՆՈՒՄ**

**Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Գ. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Գ. Մ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ և Ա. Գ. ՆԱԴԱՐՅԱՆ**

Ստիբոլ-կալիումի պերսուլֆատի ջրային լուծույթ հետերոգեն ստատիկ համակարգում պոլիմերման ընթացքում, մեթանոլի ներկայությամբ, նկատվել է դիսպես մասնիկների առաջացման յուրահատուկ տոպոլոգիական պատկեր՝ մասնիկները կուտակվել են ջրային ֆազի ծավալային նեղ շերտում, առաջացնելով արտահայտված կոնաձև պոտորություն: Այնուհետև պոտորությունը սկսել է բարձրանալ դեպի վեր, ձգտելով դեպի մոնոմերային ֆազ: Նման տոպոլոգիական պատկերը խոսում է այն մասին, որ առաջացած մասնիկների խտությունը փոքր է ջրային ֆազի խտությունից և որ նրանք իրենցից ներկայացնում են մոնոմերի կաթիլներ:

Ստացված արդյունքը թույլ է տալիս ենթադրել, որ մոնոմերի կաթիլների առաջացումը տեղի է ունենում պոլիմերման ռեակցիաների ազդեցության հետեվանքով միջֆազային շերտում մոնոմերային ֆազի տրոհումից:

**THE MECHANISM FOR THE GENERATION OF DISPERSED PARTICLES
IN THE POLYMERIZATION HETEROGENEOUS SYSTEM
OF MONOMER-WATER**

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

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

In studying the effect of methanol on the kinetics of formation of dispersed particles in a static system styrene – an aqueous solution of potassium persulfate a rare picture of the dynamics of topological turbidity of the aqueous phase was observed.. Turbidity appeared in the middle of the local part of the aqueous phase. Later on turbidity became a stern expression of the cone, and sought to the interface of monomer-water.

Aspiration of turbidity in the direction of the monomer phase indicates that the density of the dispersed particles is much less than the density of the aqueous phase, and they represent microdrops of the monomer, with possible low-polymer molecules.

The static system monomer-water can be regarded as a large drop of the monomer in water. This suggests that one of the mechanisms of formation of polymer-monomeric particles in emulsion polymerization is a dispersion of large drops of the monomer under the influence of the polymerization reaction in the system.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Оганесян А.А., Бояджян В.Г., Гукасян А.В., Грицкова И.А., Проведников А.Н.* // ДАН СССР, 1985, т. 281, 15, с. 1145.
- [2] *Оганесян А.А., Григорян Г. К., Мурадян Г.М.* // Хим.ж. Армении, 2006, т. 59, 13, с. 130.
- [3] *Оганесян А.А., Григорян Г.К.* // Хим.ж. Армении, 2003, т.56, 14, с. 121.
- [4] *Оганесян А.А.* // Автореферат дисс. "Радикальная полимеризация и фазообразование в гетерогенных системах мономер-вода" доктора хим.наук. М., 1987, с. 14.
- [5] *Barlett P.D., Cotman J.D.* // J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 1419.
- [6] *Tauer K., Kozempel S., Rother G.* // J. Colloid Interface Sci., 2007, v. 312, p. 432.
- [7] *Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Кирютина О.П., Хаддаж М., Тауер К., Коземпел С.* // ВМС, серия Б, 2010, т. 52, 16, с. 1043.
- [8] *Моравец Г.* Макромолекулы в растворах. М., Мир, 1967, с. 398.

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

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

Поступило 3 XII 2011