

**ТОПОЛОГИЯ БЕЗЭМУЛЬГАТОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
В СТАТИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ
ВИНИЛАЦЕТАТ– ВОДА**

Н. Г. ГРИГОРЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян 26
E-mail: 81nana@mail.ru

Поступило 20 VI 2014

В процессе безэмульгаторной полимеризации винилацетата в гетерогенной статической системе мономер – вода в присутствии этанола наблюдалось скопление дисперсных частиц в локальной зоне водной фазы. Экспериментально установлено, что плотность среды в зоне скопления дисперсных частиц намного ниже плотности поливинилацетата. Этот результат указывает на то, что, несмотря на большую вероятность образования поливинилацетатных молекул и их ассоциатов в воде, дисперсные частицы появляются в системе в виде микрокапель мономера за счет диспергирования системы под воздействием реакций полимеризации, протекающих на границе раздела фаз.

Рис. 2, библиографических ссылок 11.

Одной из актуальных задач химической технологии является разработка технологических рецептов синтеза монодисперсных латексов.[1-3]. Воспроизводимый синтез монодисперсных латексов чаще всего удается при полимеризации стирола в гетерогенных системах мономер – вода, когда процесс проводится в статических условиях, без применения диспергирующих систему поверхностно-активных веществ[1,4,5].

Механизм диспергирования статической гетерогенной системы мономер – вода в процессе полимеризации пока во многом неясен. Согласно литературным данным[4,5], реакции полимеризации, протекающие в непосредственной близости к границе раздела фаз мономер – вода, приводят к смешиванию фаз и появлению микрокапель мономера в верх-

ней зоне водной фазы. Далее предполагается, что по ходу полимеризации плотность в микрокаплях мономера возрастает, и они углубляются в нижние зоны водной фазы. Экспериментальным свидетельством в пользу такого топологического механизма является локальное помутнение верхних слоев водной фазы, которое наблюдается по истечении определенного времени от начала термостатирования системы стирол – водный раствор персульфата калия [6,7]. В указанных работах для интенсификации массообмена между фазами и увеличения чувствительности измерения мутности в мономерную фазу подавался метанол.

Ширина ассортимента монодисперсных латексов определяется химической структурой поверхности частиц, которая во многом зависит от природы мономера. С этой точки зрения важно выяснить, воспроизводится ли вышеописанный топологический механизм при полимеризации мономеров, из-за растворимости которых в воде образуются дисперсные частицы путем полимеризации и ассоциации полимерных молекул в водной фазе, как это описано в работах [8-10]. Для выяснения этих вопросов в настоящей работе исследована топология полимеризации в гетерогенной статической системе винилацетат – водный раствор персульфата калия.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исходные вещества винилацетат и стирол очищались от стабилизатора перегонкой под вакуумом, персульфат калия – продукт марки "х.ч.", содержащий 99.9% активного вещества, вода – бидистиллят. В рецептах полимеризации в качестве спирта вместо метанола использовался этанол, что позволяло избежать возможного изменения механизма распада персульфата калия (согласно [11], метанол взаимодействует с персульфатом калия, и инициирование полимеризации сильно ускоряется). Этанол (марки А) применялся без предварительной очистки.

Полимеризация винилацетата проводилась в термостатированных цилиндрических колбах при температуре 60°C. Статическая система задавалась путем осторожного наслоения растворенного в этаноле мономера на 0.4% водный раствор персульфата калия. Объемы мономера, этанола и водной фазы – 2, 5 и 30 мл, соответственно, высота водной фазы составляла 10 см.

На рис. 1 приведен фотоснимок цилиндрической полимеризационной колбы в момент помутнения водной фазы. Эта картина полностью воспроизводится при замене винилацетата стиролом и метанола – этанолом. Индукционный период помутнения в системе стирол – вода в присутствии этанола был равен 40 мин, а в системе винилацетат – вода – 10 мин. Такая разность индукционных периодов (скоростей образова-

ния дисперсных частиц) обусловлена разностью констант скоростей роста цепи и растворимостей мономеров в воде.



Рис.1. Локальное помутнение водной фазы в статической системе винилацетат – водный раствор персульфата калия в присутствии этанола.

Опыты проводились сериями. В каждой серии опытов полимеризация проводилась в шести колбах. После появления мутности в разные промежутки времени колбы поочередно снимались с термостата, и определялась толщина мутного слоя. Полученная таким образом топологическая картина динамики помутнения водной фазы при полимеризации винилацетата представлена на рис. 2.

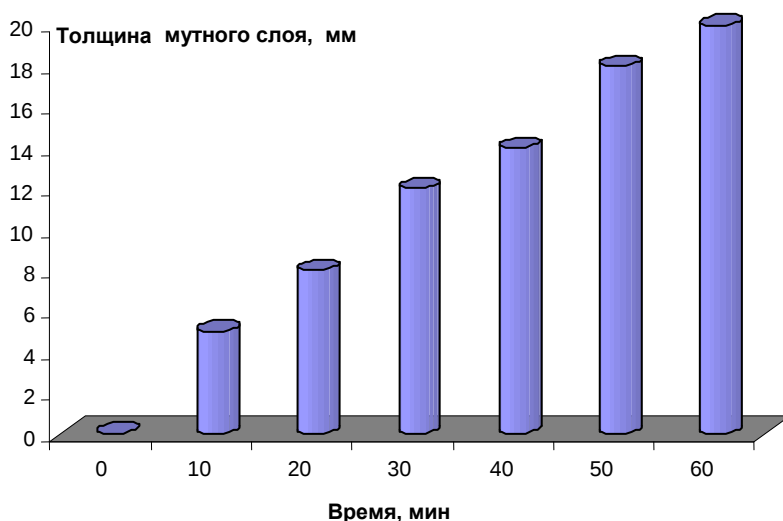


Рис. 2. Изменение толщины мутного слоя водной фазы во времени в статической системе винилацетат – водный раствор персульфата калия в присутствии этанола.

Представленная на рис. 2 топологическая картина динамики помутнения водной фазы при полимеризации винилацетата в полной мере воспроизводит картину помутнения водной фазы при полимеризации стирола [6,7]. Полученные результаты свидетельствует о том, что описанный выше "микрокапельный" механизм зарождения дисперсных частиц при полимеризации стирола в гетерогенной безэмульгаторной системе мономер — вода обусловлен не природой мономера, а гетерогенностью системы и реакциями полимеризации, протекающими на границе раздела фаз. Длительная сохраняемость прозрачности нижних слоев водной фазы при полимеризации винилацетата свидетельствует о массовом фазообразовании дисперсных частиц в водной фазе путем ассоциации полимерных молекул в более глубоких стадиях полимеризации.

ՎԻՆԻԼԱՅԵՏԱՏ –ՋՈՒՐ ՆԵՏԵՐՈՂԵՆ ՍՏԱՏԻԿ ՆԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ՊՈԼԻՄԵՐԻՄԱՆ ՏՈՊՈԼՈԳԻԱՆ

Ն. Ն. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Վինիլացետատ-ջուր ստատիկ հետերոգեն համակարգում, երբ պոլիմերումը տարվում է էմուլգատորի բացակայության պայմաններում, ջրային փուլի խտության չափման արդյունքների հիման վրա հաստատված է, որ պոլիմերման ընթացքում ջրային փուլում դիսպերս մասնիկները կուտակվում են ջրային փուլի այն հատվածում, որտեղ միջավայրի խտությունը չափավոր ցածր է պոլիմերի խտությունից: Այս արդյունքից ելնելով կարելի է եզրակացնել, որ պոլյար մոնոմերների պոլիմերման ժամանակ դիսպերս մասնիկները համակարգում հայտնվում են ոչ միայն ջրում առաջացող պոլիմերային մոլեկուլների ասոցացման մեխանիզմով, այլ նաև միջփուլային շերտում ընթացող մոնոմերի դիսպերզացիոն պրոցեսների հետևանքով և, ինչպես ոչ պոլյար մոնոմերների պոլիմերման ժամանակ, այդ մասնիկներն իրենցից ներկայացնում են մոնոմերի միկրոկաթիլներ:

TOPOLOGY POLYMERIZATION IN STATIC HETEROGENEOUS SYSTEMS VINYLACETATE-WATER, WITHOUT THE USE OF EMULSIFIERS

N. H. GRIGORYAN

The Scientific Technological Center of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: 81nana@mail.ru

In the process of emulsifier-free polymerization of vinyl acetate in heterogeneous static system monomer-water in the presence of ethanol accumulation of dispersed particles in the local zone of aqueous phase was observed. It was experimentally determined that the density of polyvinyl acetate. This result made it possible to assume that the dispersed particles are micro droplets of monomer due to the dispersion of the system under the influence of the reactions of polymerization proceeding at the interface.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Черкасов В.Р., Чалых А.Е. // Успехи химии, 1996, т. 65, №2, с. 178.
- [2] Jain K.K. Nanobiotechnology in molecular diagnostics: current techniques and applications Publisher: Taylor & Francis Group – Norfolk: Horizon bioscience, 2006, с. 185.
- [3] Tauer K., Kozempel S., Rother G. // J. Colloid Interface Sci., 2007, v. 312, №2, p. 432.
- [4] Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Кирютина О.П., Хаддаж М., Tauer K., Kozempel S. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б., 2010, т. 52, №6, с. 1043. [Prokopov N.I., Gritskova I.A., Kiryutina O.P., Khaddazh M., Tauer K., Kozempel S. The mechanism of surfactant-free emulsion polymerization of styrene // Polym. Sci., Ser. B. 2010, v. 52, №5-6, p. 1043.
- [5] Оганесян А.А., Григорян Г.К., Мурадян Г.М. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №3, с. 130.
- [6] Оганесян А.А., Хаддаж М., Грицкова И.А., Губин С.П., Григорян Г.К., Мурадян Г.М., Надарян А.Г. // Теоретические основы химической технологии, 2013, т. 47, №5, с. 1.
- [7] Оганесян А.А., Григорян Г.К., Мурадян Г.М., Надарян А.Г. // Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, №2, с. 261.
- [8] Hansen F.K., Ugelstad J. // J. Polymer. Sci., Polymer. Chem. Ed., 1978, v. 16, №8, p. 1953.
- [9] Fitch R.M., Ross B., Tsai C.H. // Amer. Chem. Soc. Polymer. Prep., 1970, v. II, №2, p. 807.
- [10] Fitch R.M.L. // Amer. Chem. Soc. Polymer. Prep., 1980, v. 21, №2, p. 286.
- [11] Barlett P.D., Cotman J.D. // J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 1419.