

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РА
НАУЧНО - ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ОРГАНИЧЕСКОЙ
И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

НАРИНЕ ГАМЛЕТОВНА ГРИГОРЯН

**РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТОВ СИНТЕЗА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ
ПОЛИМЕРОВ В СТАТИЧЕСКОЙ БЕЗЭМУЛЬГАТОРНОЙ СИСТЕМЕ
ВИНИЛАЦЕТАТ – ВОДА**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»

Научный руководитель: доктор химических наук,
проф. А. А. Оганесян

ЕРЕВАН — 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1. Введение	6
1.2. Топологические модели эмульсионной полимеризации (ЭП)	7
1.2.1. Модель Харкинса	7
1.2.2. Модель гомогенной нуклеации полимерно мономерными частицами (ПМЧ)	11
1.3. Топология генерации ПМЧ в статической системе мономер – вода	15
1.3.1. Физико -химическое описание границы раздела фаз мономер – вода.....	30
1.3.2. Полимеризация в пограничном слое мономера	32
1.4. Фазаобразования в водной фазе системы мономер – вода	37
1.4.1 Кинетика фазаобразования	37
1.4.2. Процессы кристаллизации в водной фазе	41
ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТОВ СИНТЕЗА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕРОВ В СТАТИЧЕСКОЙ БЕЗЭМУЛЬГАТОРНОЙ СИСТЕМЕ ВИНИЛАЦЕТАТ – ВОДА (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)	45
2.1. Полимеризация в статической системе ВА – водный раствор персульфата калия	45
2.1.1. Кинетика образования ПВА латексов в водной фазе.....	61
2.2. Инициирование полимеризация в статической системе ВА – вода динитрилом азоизомасляной кислоты	65
2.2.1. Полимеризация в системе ВА – вода – порошок ДАК	66
2.2.2. Полимеризация в системе ВА – вода – раствор ДАК в спирте	70
2.2.3. Полимеризация в системе ВА – (вода + раствор ДАК в спирте)	74
2.2.4. Оптимизация концентрации ДАК	79
2.2.5. Электронномикроскопические исследования полученных латексов	81

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	89
ВЫВОДЫ	92
ЛИТЕРАТУРА	93

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Одной из актуальных проблем современной полимерной химии является разработка технологических рецептов синтеза водных дисперсий полимеров (ВДП) с определенной химической структурой и диаметром частиц. Монодисперсные латексы имеют широкое применение в высоких технологиях [1-8]. На основе таких дисперсии получают современные лекарства и иммунодиагностические препараты, определяют пропускание и другие физико-химические свойства биологических мембран и пленок [1-4]. Основным способом синтеза ВДП является эмульсионная полимеризация. Теории, описывающие механизм эмульсионной полимеризации, пока далеки от совершенства и, по этой причине, синтез ВДП с заданными коллоидными параметрами, в основном, осуществляется по интуитивно выбранным рецептам. В настоящее время успешно проводятся работы по синтезу ВДП в гетерогенных статических системах мономер - вода без применения эмульгаторов. Кинетика и топология образования ВДП в гетерогенной статической системе мономер - вода без применения эмульгаторов, хорошо изучены на примере полимеризации гидрофобного мономера - стирола, инициированной персульфатом калия [1,9,10]. Показано, что латексные частицы в виде микрокапель мономера формируются на границе раздела фаз мономер – вода и по ходу полимеризации погружаются вглубь водной фазы. Согласно выдвинутой гипотезе, процесс диспергирования мономера совершается за счет теплоты реакции присоединения мономера к растущему радикалу [9,10]. Для разработки синтеза ВДП с определенной химической структурой поверхностных частиц, становится важным и актуальным выяснить соблюдаются ли подобные закономерности при полимеризации полярных мономеров, растворимость которых в воде способствует образованию больших полимерных молекул в водной фазе. В качестве полярного мономера в диссертационной работе использован винилацетат (ВА). Возможность применения ВДП в той или иной области науки и техники определяется в первую очередь ее коллоидными свойствами, которые в свою очередь определяются природой компонентов и физико-химическими параметрами реакционной системы.

Установление влияния этих параметров на процессы формирования макромолекул и дисперсных частиц является той основной задачей, от решения которой зависит возможность разработки технологических рецептов полимеризации в гетерогенной системе мономер – вода и синтеза ВДП с заданными эксплуатационными свойствами. Решению этой задачи при полимеризации ВА в гетерогенных статических системах мономер – вода посвящена настоящая диссертационная работа.

Цель работы. Разработка рецептов синтеза безэмульгаторных стабильных ВДП с определенной химической структурой поверхности частиц. Исследование топологии и формальной кинетики образования дисперсных частиц в разных, по начальному состоянию, статических системах винилацетат – вода.

Научная новизна. Установлено, что в гетерогенных системах мономер – вода, независимо от природы мономера, диспергирование мономерной фазы протекает под действием реакций полимеризации, протекающих на границе раздела фаз. Такая топология позволила в гетерогенной статической системе мономер – вода впервые применить маслорастворимый инициатор, минуя реакцию иницирования полимеризации в мономерной фазе.

Практическая ценность. Разработаны рецепты и методы синтеза безэмульгаторных, не заряженных водных дисперсий полимеров, которые могут быть применены в биотехнологии получения иммунодиагностикомов и лекарств нового поколения.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 3–х статьях и 3–х материалах международных конференций.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались: на VI Научной конференции Армянского химического общества (с международным участием) “Достижения и проблемы” (Ереван–Ванадзор, 2014 г.); 4th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials (Batumi, 2015).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 102 страницах компьютерного набора, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (120 библиографических ссылок). Содержит 5 таблиц, 51 рисунок.

ГЛАВА 1.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. ВВЕДЕНИЕ

Радикальная полимеризация в гетерогенных системах мономер – вода обладает специфическими свойствами, которые сильно отличают ее от других способов радикальной полимеризации. Эти свойства выявляются, когда полимеризация проводится в мицеллярных эмульсиях (эмульсионная полимеризация) [11-14].

Основными компонентами эмульсионной полимеризации (ЭП) являются мономер – вода, инициатор и эмульгатор. Молекулы эмульгатора в большинстве случаев, не участвует в элементарных актах полимеризации.

При ЭП наблюдается высокая скорость процесса и одновременное возрастание скорости и степени полимеризации при увеличении концентрации эмульгатора (рис. 1.1). Очевидно, что эти специфические явления связаны с дисперсным состоянием гетерогенной системы. В литературе имеются довольно много работ по выяснению этой связи. Они обобщены и обсуждены в обзорных статьях и монографиях [11-23]. Результаты некоторых работ обсуждаются в первой главе.

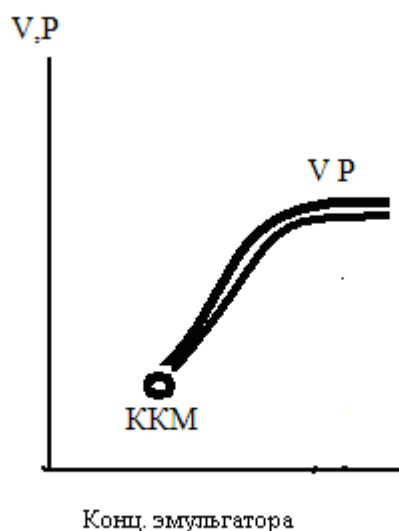


Рис. 1.1. Типичная картина зависимости скорости ЭП – V и степени полимеризации – P от концентрации эмульгатора.

1.2. ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЭП

1.2.1. Модель Харкинса

Классическим примером ЭП является полимеризация стирола инициированной персульфатом калия в мицеллярной эмульсии мономер – вода. По наблюдениям Харкинса [13], в мицеллярной эмульсии набухшие мономером мицеллы эмульгатора начинают исчезать с самой начальной стадии полимеризации и в водной фазе появляются микрокапли мономера, содержащие полимерные молекулы и растущий радикал. Такие жидкие микрочастицы принято называть полимерно-мономерными частицами (ПМЧ). После 5–10 % конверсии мицеллярная эмульсия превращается в дисперсию, состоящую из двух наборов частиц: из больших капель мономера (диаметр порядка 1мкм) и ПМЧ.

Мицеллярная эмульсия до и после исчезновения мицелл, представлена на рис. 1.2.

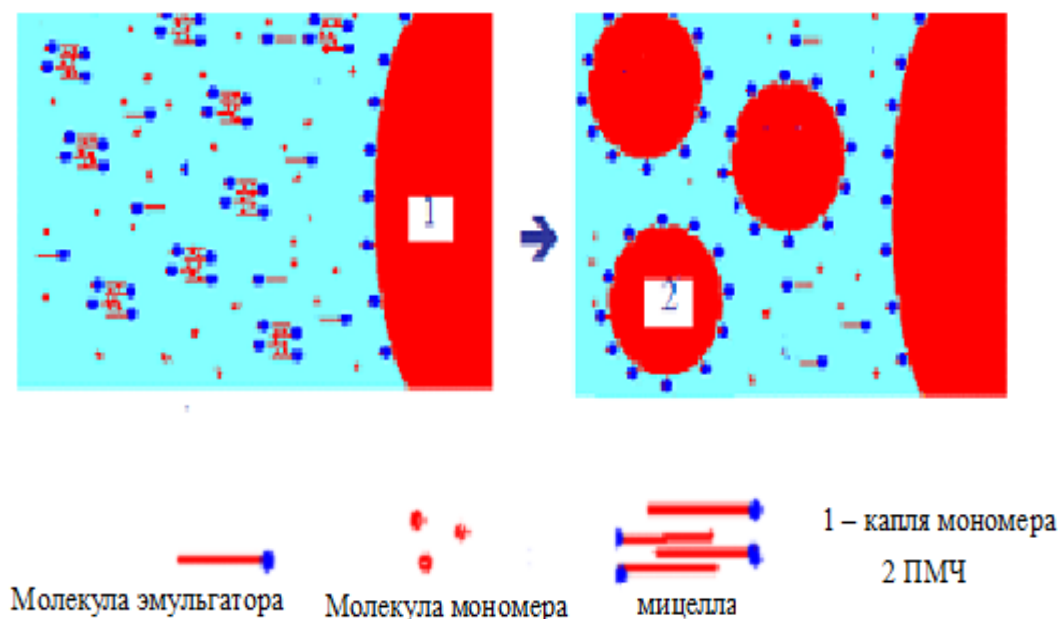


Рис. 1. 2. Схематическая картина эмульсии мономер – вода до и после исчезновения мицелл.

Факт исчезновения мицелл стал основой для создания мицеллярной модели ЭП [12, 13], согласно которой ПМЧ зарождаются при возникновении активного центра

полимеризации в мицеллах. Согласно этой модели капли мономера в реакциях полимеризации не участвуют, что подтверждается протеканием ЭП в мыльных растворах, не содержащих капель, но соприкасающихся с мономерным паром. Предполагается, что в зависимости от растворимости мономера в воде, зарождение мономерных радикалов может начинаться в воде или непосредственно в мицеллах. Процесс образования ПМЧ завершается при 2-15 %-ом конверсии мономера, после чего полимеризация протекает в ПМЧ, число которых остается постоянным, а размер непрерывно увеличивается. В конечном итоге получается латекс с размерами частиц в интервале 100 – 200 нм. После исчезновения мицелл, примерно до 60 % конверсии мономера, полимеризация протекает с постоянной скоростью и этот период считается стационарным периодом ЭП.

Обычно число частиц в 1 мл латекса в среднем составляет 10^{14} , а скорость образующихся первичных радикалов равна 10^{13} мл /сек. Таким образом, в каждой частице в течение 10 сек находится только один радикал. При попадании второго радикала происходит мгновенный квадратичный обрыв цепи (константа квадратичного обрыва растущих радикалов примерно равна 10^8 л/моль-сек, и время жизни радикала в частице будет равна примерно 3×10^{-3} сек). Таким образом, в любой момент времени половина частиц будет содержать один радикал, а другая половина ни одного. Из этих расчетов следовало, что скорость превращения мономера в полимер (W) в единице объема эмульсии будет пропорциональна половине числа частиц и концентрации мономера в ПМЧ. На основании этих расчетов, Эварт и Смит [11], для стационарного периода ЭП вывели уравнение, описывающее зависимость скорости полимеризации от числа частиц.

$$W = (N/2)K_pM \quad 1.1$$

где K_p – константа скорости роста цепи, N – число ПМЧ в единице объема водной фазы, M – концентрации мономера в ПМЧ. Эварт и Смит считали также, что степень полимеризации (P) при постоянной концентрации инициатора, будет находиться в прямой зависимости от числа частиц, так как с увеличением N, вероятность (частота) попадания радикала в данную частицу уменьшается

$$P = NK_pM/W_i \quad 1.2$$

где W_i – скорость образования первичных радикалов.

Эварт и Смит, исходя из мицеллярного механизма образования ПМЧ, а также того факта, что их поверхность покрыта молекулами мыла, вывели уравнение зависимости числа ПМЧ от концентрации эмульгатора:

$$N = K(W_i/\mu)^{0.4} \bullet (S \cdot a_s)^{0.6} \quad 1.3$$

где μ – скорость роста диаметра частиц, S – концентрация мыла в системе, a_s – площадь на поверхности частиц, приходящая на молекулу мыла.

Из уравнений 1.1 – 1.3 следует что, во – первых скорость и степень полимеризации с увеличением концентрации эмульгатора должны возрасти, и во – вторых, должны образовываться очень длинные полимерные молекулы. Но авторы не учли то обстоятельство, что с увеличением числа частиц увеличивается также время покоя частиц и скорость может уменьшиться.

Следует отметить также, что высокая скорость ЭП наблюдается при инициировании полимеризации маслорастворимым инициатором и гамма-излучением [15]. В указанных случаях скорость превращения мономера в эмульсию намного превышает скорость полимеризации в массе. Это свидетельствует о том, что кинетические эффекты в эмульсию связаны не только с малой вероятностью одновременного нахождения двух радикалов в ПМЧ.

В дальнейшем были найдены решения уравнения скорости полимеризации для случаев, когда в частице одновременно могут существовать 2 и более радикалов [24, 25]. Но и в этих работах нет объяснений высокой скорости ЭП.

Уравнения 3.1 – 3.3 экспериментально подтверждаются на примере инициирования ЭП стирола персульфатом [26-28]. Однако они не согласуются со многими кинетическими результатами, полученными в других системах [25, 29-31].

Попытка объяснения ряда существенных расхождений между экспериментальными результатами и теорией Эварта и Смита, привела Медведева к идее, что основной зоной протекания элементарных актов ЭП является адсорбционный слой

эмульгатора на поверхности ПМЧ [15, 16]. Эта идея возникла и в связи с тем, что в ряде случаев полимеризация в эмульсии протекает с довольно низкой энергией активации [16, 32].

По мнению Медведева, низкая энергия активации является следствием химического воздействия адсорбционных слоев эмульгатора на реакцию инициирования [25, 26]. Однако, в ряде случаев, несмотря на высокие скорости ЭП, непосредственное влияние эмульгатора на распад персульфата калия не удалось установить [33, 34]. Высокие скорости радиационной ЭП указывают на то, что кинетические эффекты при ЭП, помимо сосредоточения процесса в дискретных частицах и каталитического влияния адсорбционных слоев эмульгатора, связаны также с другими факторами. Медведев обратил внимание и на то обстоятельство, что на стационарном этапе ЭП вязкость в ПМЧ довольно высокая. Учитывая данные Фуджи [35] по фотополимеризации стирола в массе, пришел к заключению, что достижение высоких скоростей полимеризации в эмульсиях связаны также с низким значением константы обрыва кинетических цепей. В частности, эффекты возрастания скорости полимеризации в связи с увеличивающейся вязкостью среды наблюдаются при полимеризации хлоропрена [15, 16].

При количественном описании кинетики ЭП Медведев допускал массообмен между ПМЧ и их флокуляцию. В его работах не нашли своего объяснения кинетические эффекты при радиационной ЭП и в присутствии инертных эмульгаторов, а также часто наблюдаемое постоянство числа частиц по ходу полимеризации [11, 36–38]. Попытка связать высокую скорость ЭП с большой вязкостью в частицах оказалось безуспешной. Согласно данным Фуджи [35] при 60 %-ной конверсии скорость фотополимеризации стирола в массе возрастает примерно в 25 раз, тогда как скорость ЭП на 2 порядка превышает скорость блочной полимеризации [15] (в указанной работе сравнены скорости полимеризации, инициированной маслорастворимым инициатором).

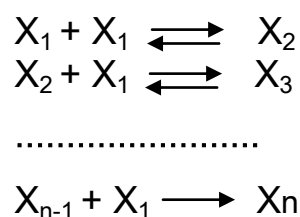
В ряде случаев химические реакции между инициатором и эмульгатором так

сильно видоизменяют кинетику ЭП [39–41], что прямая зависимость скорости степени полимеризации от концентрации эмульгатора становится обратной [39]. Поэтому, для полного понимания механизма и топологии ЭП необходимо исключить взаимодействие эмульгатора с инициатором и сосредоточить внимание на гетерогенное состояние системы.

1.2.2. Модель гомогенной нуклеации полимерно мономерными частицами (ПМЧ)

Согласно модели гомогенной нуклеации, в начальной стадии ЭП полимерные молекулы формируются в водной фазе и ассоциируются в клубки [20, 42–46].

Согласно данным приведенным в работе [47], гомогенный механизм генерации латексных частиц подтверждается при проведении процесса в системах мономер – вода в отсутствие эмульгаторов. Отсутствие в начальной системе мономер – вода эмульгатора (мицелл) позволило авторам работы [47] отождествить образование латексных частиц с процессом гомогенного зародышеобразования, который имеет место в идеально чистых пересыщенных растворах. Процесс гомогенного зародышеобразования из чистых растворов солей представляется как химическая реакция полимеризации, в которой элементарный акт присоединения молекулы мономера к растущей цепи является обратимым процессом [48, 49]:



Последний акт не может быть обратимым, так как зародыш, достигая своего критического размера, будет продолжать расти [49].

Аналогичная схема, но без обратимости элементарных актов, приводится в работе [47] для описания образования ПМЧ при ЭП стирола.

Авторы указанной работы допускают, что SO_4^- ион радикал, присоединив определенное число молекул стирола (в пределах 10), выпадает из воды в качестве зародыша новой фазы [47]. Однако такое предположение не согласуется с фундаментальными представлениями образования новой фазы, согласно которым минимальный радиус зародыша, при котором он может существовать и продолжать расти в пересыщенных растворах, определяется из условия:

$$\Delta\mu = 2v_3\gamma/r \quad 1.4$$

где γ – удельная свободная поверхностная энергия межфазной границы, v_3 – удельный объем молекулы в зародыше, $\Delta\mu$ – разность химических потенциалов молекулы в маточной среде и в зародыше.

Для растущего радикала уравнение 1.4 теряет силу и возможность зарождения полимерной фазы определяется состоянием образовавшихся олигомеров в среде. Олигомеры содержащие одну SO_4^- ионную группу и несколько мономерных звеньев, скорее всего, отличаются друг от друга поверхностноактивными свойствами и приписать олигомеру, состоящего из 5 мономерных звеньев, свойства зародыша, а из 4 – х звеньев считать молекулярно растворенным, крайне сомнительно.

В современной теории зародышеобразования [49] ассоциатам, состоящие из нескольких молекул, допускается приписать понятия поверхности и объема фазы, но при этом доказывается, что плотность упаковки молекул в ассоциате соответствует их плотности в микрочастице.

Так как полимеризация является термодинамически выгодным процессом, то при любой концентрации мономера в воде $\Delta\mu$ положительна. Но в этом случае выпадение полимерной фазы из среды в результате роста одного активного центра, может иметь место тогда, когда кинетика радикальных реакций позволяет рост цепи до превращения макрорадикалов в клубок. При этом необходимо учесть и то обстоятельство, что если полимер растворим в своем мономере, то по ходу роста, теряя растворимость в воде, растущий радикал становится растворимым в мономерной фазе и его выпадение из водной фазы равносильно растворению в каплях

мономера. Из сказанного следует, что при полимеризации стирола в дисперсной системе мономер-вода, даже при кинетической возможности образования полимерных клубков, солюбилизация в них мономера и, таким образом, генерация полимерно-мономерных частиц вряд ли может являться истинной стадией образования ПМЧ.

Пепард [50], по всей вероятности, сомневаясь в справедливости возможности приписать олигомеру стирола, состоящего из 5–10 мономерных звеньев, свойства зародыша, описанные в работе [47], механизм образования ПМЧ считал реальным лишь при кинетической возможности роста цепи до 30 мономерных звеньев. Однако, численные значения констант элементарных актов радикальной полимеризации стирола [47, 51], для мономерных звеньев, дает число примерно на порядок меньше чем 30 [18, 23].

Хансен и Угельстад [47] допускали рост цепи до 10 мономерных звеньев, основываясь на результатах измерения молекулярных масс полимеров на самой начальной стадии полимеризации [52–54].

Фитч [45], принимая, что основная доля растущих радикалов стирола все же обрывается на самой ранней стадии роста, образование олигомеров длиной в 10 мономерных звеньев также объясняет возможностью существования в воде нескольких долгоживущих радикалов. Однако за первые 5 мин полимеризации концентрация таких олигомеров в воде достигает всего лишь $3 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³ и вряд ли ее можно будет измерить, а тем более отличить от других олигомеров (общая концентрация олигомеров за это время достигает величины $3 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³). Поэтому есть все основания считать, что образование олигомерных и больших молекул полистирола в воде не может быть результатом только лишь радикальных реакций, протекающих в насыщенном стиролом водном растворе персульфата калия.

Согласно данным работ [55–57], гомогенное образование частиц, возможно, имеет место при полимеризации умеренно и хорошо растворимых мономеров в воде. Александр предполагал, что образование частиц при эмульсионной полимеризации винилацетата протекает в результате роста цепи в водной фазе [57] и механизм процесса аналогичен механизму гомогенной нуклеации. Александер, противопостав-

ляя мицеллярному механизму гомогенный механизм образования частиц, приводит тот факт, что при ЭП винилацетата перелом на кривой зависимости скорости полимеризаций от концентрации эмульгатора не наблюдается [58]. Но из сопоставления скоростей эмульсионной, водной и блочной полимеризаций этого мономера [59] следует, что скорость полимеризации винилацетата в воде выше, чем в остальных случаях, и проведение полимеризации в мицеллярной эмульсии может изменить механизм образования частиц дисперсной полимерной фазы, при этом, не влияя на скорость процесса.

В работе [60], генерацию частиц по мицеллярному механизму считают невозможным, так как сульфат ион-радикал не может преодолеть поверхностный электростатический потенциал набухшей мономером мицеллы и проникнуть в ее объем. По этому поводу следует отметить, что авторы мицеллярной модели не считали обязательным проникновение в мицеллу первичного радикала. Активный центр с SO_4^- ионной группой может проникнуть в мицеллу после первого или второго акта присоединения мономерной молекулы и приобретения определенной поверхностной активности. Если же исходить из равновесного состояния мицеллярного раствора эмульгатора, то можно заметить, что появление в воде поверхностноактивных радикалов должно привести к образованию новой мицеллы из молекул эмульгаторов и олигомерных радикалов.

Если проникновение растущего радикала в набухшую мономером мицеллу легко представить, то этого нельзя сказать о генерации ПМЧ путем флокуляции мицелл. Этот вопрос подробно обсужден в следующей главе.

Фитч наблюдал образование частиц при полимеризации метилметакрилата в его разбавленном водном растворе [45, 46]. Полимеризация сопровождалась выделением полимера в воде. Процесс образования дисперсных частиц, по мнению Фитча, протекает в результате интенсивной флокуляции выпавших из воды растущих радикалов. Фитч полагает, что флокуляция радикалов преодолевает поверхностный электростатический потенциал, и после достижения на поверхности частиц плотности заряда определенной критической величины, флокуляция зародышей приостанавливается.

Дальнейшее увеличение диаметра частиц, по мнению Фитча, протекает в результате флокуляции самих частиц и захватом ими не выпавших еще из воды растущих радикалов.

Как в мицеллярной, так и в гомогенной модели ЭП не учтено наличие высоко-развитого пограничного слоя мономера вблизи границы раздела фаз. Однако, в высокодисперсных системах мономер – вода, процессы, протекающие на границе раздела фаз могут существенно повлиять на кинетику химических реакций и на механизм образования ПМЧ. Эти вопросы обсуждаются в следующих главах.

1.3. ТОПОЛОГИЯ ГЕНЕРАЦИИ ПМЧ В СТАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ МОНОМЕР – ВОДА

Если в термостатированных пробирках на водный раствор $K_2S_2O_4$ наслаивать стирол, то в статических условиях, при $50\text{ }^\circ\text{C}$, примерно через 1.5–2 ч можно наблюдать появление мутности в водной фазе. В итоге водная фаза превращается в устойчивый латекс (рис. 1.3).

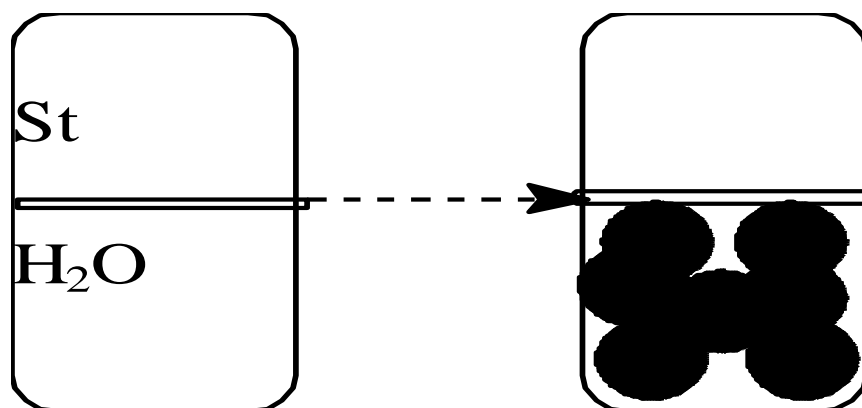


Рис. 1.3. Схематическое изображение превращения статической системы мономер – вода.

Помутнение воды наблюдается также при иницировании полимеризации маслорастворимым инициатором [61]. Более подробно эта система рассмотрена в следующей главе.

Процесс образования частиц в статической системе стирол – водный раствор $K_2S_2O_8$ наблюдался также авторами в работе [62, 63]. В указанных работах авторы измеряли размеры и число образующихся частиц по ходу полимеризации в водной фазе. Эти измерения позволили обнаружить резкое уменьшение числа частиц в конце процесса (более чем в 10 раз), что, по мнению авторов, является следствием их флокуляции.

Проведение полимеризации в статической системе мономер – вода предоставляет возможность наблюдения и исследования физико-химических процессов, протекающих как на межфазной границе, так и в отдельных объемных фазах. При поиске экспериментов, позволяющих провести прямое наблюдение за генерацией частиц в отдельных зонах системы стирол – вода в [61, 64, 65] было сделано предположение, что увеличением плотности водной фазы, можно добиться продления времени пребывания частиц в зоне их генерации.

Одним из способов увеличения плотности водной фазы, без увеличения числа компонентов в системе это повышение концентрации персульфата калия в воде, что одновременно уменьшает вероятность генерации частиц в объеме воды (уменьшается статистическая доля длинных растущих радикалов в воде). Но персульфат калия, помимо инициирования полимеризации, в качестве электролита может оказать и дестабилизирующее влияние на систему. Такое же влияние могут оказать и другие ионогенные примеси. Помимо этого, делокализация частиц из зоны их генерации может происходить при наличии температурных флуктуаций. По этим причинам опыты описанные в работе [61] требовали большой чистоты и условия, при которых случайные отклонения температуры были бы доведены до минимума.

Опыты проводились в плоскодонных пробирках, которые прикреплялись на крышку кристаллизационного аппарата, предназначенного для выращивания кристаллов из растворов в изотермических условиях. Такие аппараты предназначены для долговременной непрерывной работы и снабжены электронным устройством, обеспечивающим поддержание постоянной температуры с высокой точностью [66.67].

Для получения $K_2S_2O_8$ высокой чистоты в кристаллизационном аппарате были выращены монокристаллы этой соли.

Перед началом опытов водные растворы $K_2S_2O_8$ (концентрацию персульфата изменяли в интервале 0.05 – 3.0 % $K_2S_2O_8$) и стирол отдельно термостатировались, после чего, осторожно, не возмущая поверхность водной фазы, на нее наслаивали стирол. Высота водной фазы во всех пробирках была равна 60 мм, диаметр пробирок 28 мм. В пробирке, где концентрация персульфата была равна 2 %, наблюдалась специфическая картина помутнения водной фазы. Мутность появлялась в узком пограничном слое, со стороны водной фазы, и затем, сгущаясь, по всему фронту распространялась вниз (рис. 1.4). В остальных пробирках она появлялась по всему объему водной фазы.

Картина локального помутнения водной фазы воспроизводилась при разных концентрациях персульфата калия вблизи 2 %. Незначительное отклонение концентрации соли, от установленного в данном опыте значения, приводила к резкому расширению зоны начального помутнения водной фазы.

Плотность 2 % – ного водного раствора $K_2S_2O_8$ при 50 °С равна 1,014 г/см, что намного меньше плотности полистирола (1,05 г/см³) и дает основание принимать, что дисперсные частицы зарождаются в системе в виде микрокапель мономера.

Из полученных результатов непосредственно следовало то, что, создавая градиент плотности по высоте водной фазы, можно добиться скопления частиц на высоте, где плотность водной фазы будет превышать плотность ПМЧ.

Градиент плотности в водной фазе создавался непрерывным растворением персульфата калия в воде, проводя полимеризацию стирола в трехфазной системе мономер - вода - монокристалл $K_2S_2O_8$ (рис. 2.4.). Высота водной фазы составляла 60 мм, диаметр пробирок – 28 мм. Во всех сериях опытов по истечении 120–130 мин примерно в средней части водной фазы, на расстоянии 30 мм от поверхности монокристалла, образовывалось мутное кольцо (рис. 1.5.).

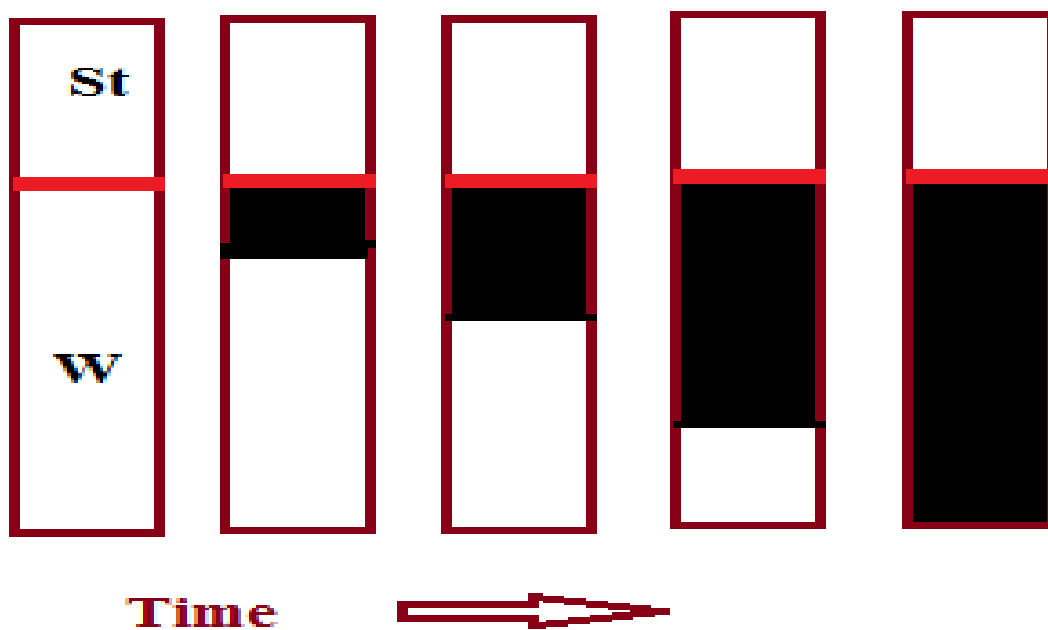


Рис. 1.4. Схема динамики помутнения водной фазы в статической системе стирол – 2 % водный раствор персульфата калия (W).

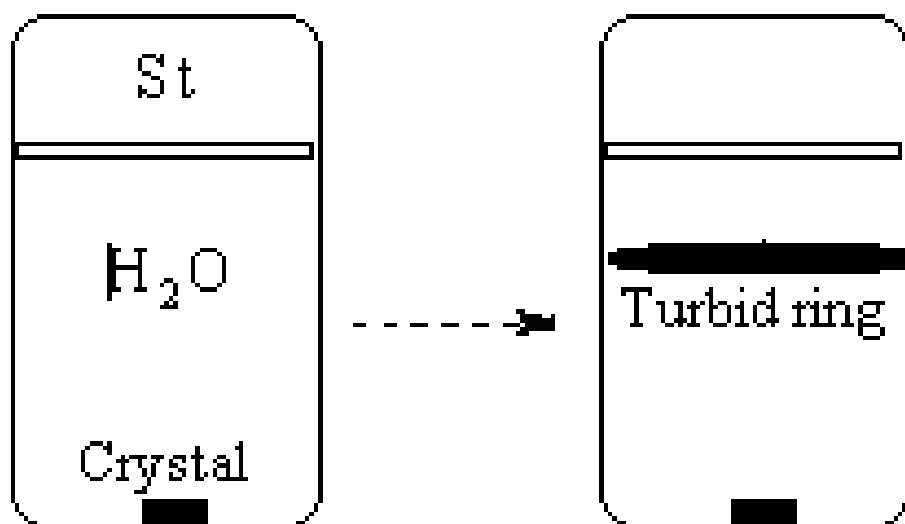


Рис. 1.5. Полимеризация стирола в трехфазной системе
мономер – вода – кристалл $K_2S_2O_8$.

После появления кольца мутность распространилась в области между кольцом и границей раздела мономер – вода, область же между кольцом и поверхностью монокристалла оставалась прозрачной до тех пор, пока шел процесс растворения соли.

Можно было предположить, что локальное помутнение связано с неоднородностью реакции инициирования полимеризации по высоте водной фазы. Для проверки этого предположения персульфат калия растворялся в воде, а для создания градиента плотности кристаллики персульфата были заменены кристалликами сульфата калия. Картина образования мутного кольца воспроизводилась.

В другой серии опытов, для создания ощутимого градиента плотности по водной фазе, в стироле был растворен метанол [64, 65]. Объемы стирола, метанола и водной фазы были 2, 5 и 30 мл, соответственно, температура опытов 60 °С. Динамика помутнения водной фазы фотографировалась. Результаты приведены на рис. 1.6.. Из рисунка четко видна динамика развития процесса накопления дисперсных частиц в системе: сначала они локализируются в узкой зоне водной фазы вблизи границы раздела фаз мономер – вода, затем постепенно погружаются в глубь водной фазы. В

указанной работе аналогическая картина была получена при замене стирола винилацетатом.

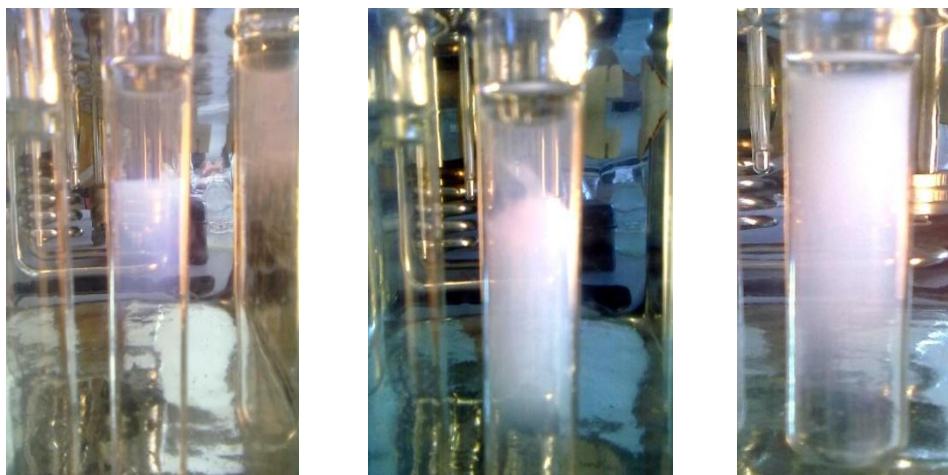


Рис. 1.6. Динамика образования латекса в статической системе стирол – водный раствор персульфата калия в присутствии метанола.

Плотности разных зон водной фазы в момент появления мутного слоя представлены на рис. 1.7.

Сравнивая значения плотностей в различных зонах водной фазы со значениями плотностей полистирола и поливинилацетата (1.06 и 1.15 г/см³) еще раз можно убедиться, что в начальной стадии формирования дисперсные частицы не что иное, как микрокапли мономера, содержащие определенное количество полимерных молекул.

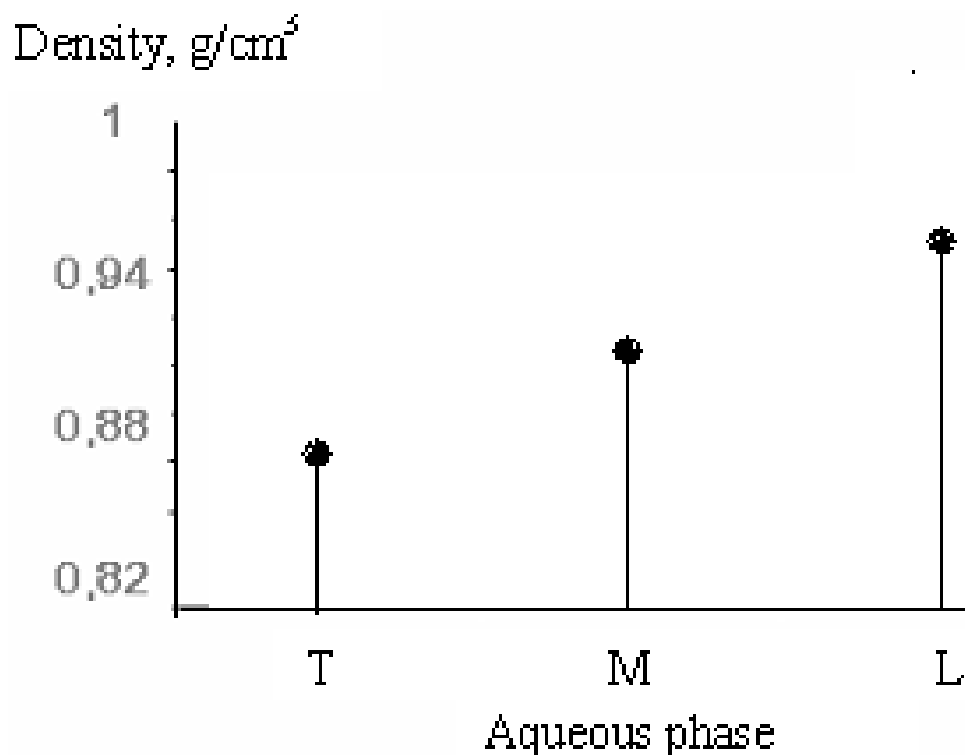


Рис. 1.7. Плотности разных зон водной фазы в статической системе мономер (винилацетат, стирол) – водный раствор персульфата калия, в момент появления мутности в водной фазе (Т – верхняя, М – средняя, L – нижняя зоны водной фазы).

При введении метанола в систему, есть вероятность изменения механизма распада персульфата калия на свободные радикалы [68]:

1. $S_2O_8^{--} \rightarrow 2 SO_4^{\bullet-}$
2. $SO_4^{\bullet-} + CH_3OH \rightarrow HSO_4^- + \bullet CH_2OH$
3. $\bullet CH_2OH + S_2O_8^{--} \rightarrow HSO_4^- + SO_4^{\bullet-} + CH_2O$

Во избежание такого изменения, в другой серии опытов метанол был заменен этанолом.

Полученные результаты представлены на рис. 1.8. Как видно из рисунков, при возможном изменении механизма инициирования полимеризации в водной фазе, топологическая картина динамики локального помутнения водной фазы не меняется.

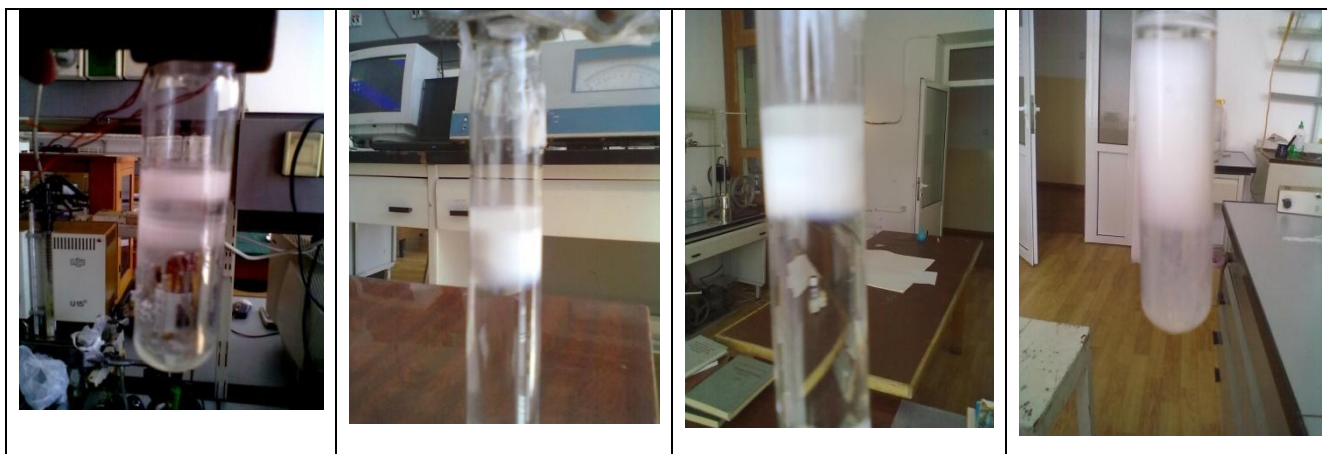


Рис. 1.8. Динамика образования латекса в статической системе раствор стирола в этаноле – водный раствор персульфата калия.

Вышеописанные эксперименты дали возможность визуально наблюдать за скоплением частиц в отдельных зонах водной фазы. Однако трудно предположить, что для скопления частиц в зоне их генерации необходимы строго граничные условия. Время пребывания частиц у межфазной границы должно находиться в функциональной зависимости, как от плотности воды, так и от скорости полимеризации в частице и, если повысить чувствительность измерения, то эту зависимость можно будет экспериментально обнаружить.

Обобщая результаты описанных экспериментов, авторы пришли к заключению, что при полимеризации в статической гетерогенной системе мономер – вода одной из зон генерации дисперсных частиц является граница раздела фаз.

Для объяснения механизма зарождения механизма генерации ПМЧ на границе раздела фаз мономер – вода авторы использовали термодинамическую теорию гетерогенных систем, согласно которой новую поверхность можно создать путем упругой деформации существующей межфазной поверхности, переводом некоторого количества вещества из одной фазы в другую и созданием на поверхности выпуклостей или впадин. Новую поверхность можно создать также разделением каждой из фаз на мелкие частицы. Если обе фазы жидкие, то минимальная работа для создания единицы поверхности при всех указанных способах одна и та же (удельная поверхностная свободная энергия) и определяется только температурой и химичес-

ким потенциалом контактирующих фаз [69]. Из сказанного следует, что если выделившаяся теплота полимеризации на межфазной границе способна перевести некоторое количество мономера в водную фазу, то можно считать, что реакции полимеризации способны также деформировать поверхность раздела фаз и диспергировать систему. Если же исходить из равновесного состояния начальной системы, то перенос некоторого количества мономера в насыщенную мономером водную фазу, равносильно пресыщению воды относительно молекул мономера и можно ожидать зарождение микрокапель мономера в водной фазе в непосредственной близости от границы раздела фаз.

Для численных расчетов работы и движущей силы диспергирования системы мономер – вода, под действием реакции полимеризации, было использовано значение поверхностной свободной энергии границы раздела фаз и принято, что площадь, которую занимает молекула мономера на поверхности раздела фаз, равна 1/4 ее поверхности [70]. Тогда поверхностная свободная энергия, приходящая на одну молекулу мономера, будет равна

$$E = \gamma/4\pi r^2 \quad 1.5$$

где r_m – радиус молекулы мономера (для стирола $\approx 2 \cdot 10^{-10}$ м), γ – поверхностное натяжение на границе раздела фаз мономер – вода (удельная поверхностная свободная энергия).

Для стирола

$$\gamma = 33 \text{ мДж/м}^2 \text{ [41]} \quad 1.6$$

и

$$E \approx 4 \cdot 10^{-18} \text{ мДж} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ эрг} \quad 1.7$$

Для того чтобы молекула стирола могла покинуть поверхность раздела фаз и диффундировать в водную фазу необходима энергия, в три раза превышающая $4 \cdot 10^{-14}$ эрг, так как своей остальной частью, составляющей 3/4 площади, молекула стирола связана с соседними молекулами, находящимися в объеме мономерной фазы (рис. 1.9.):

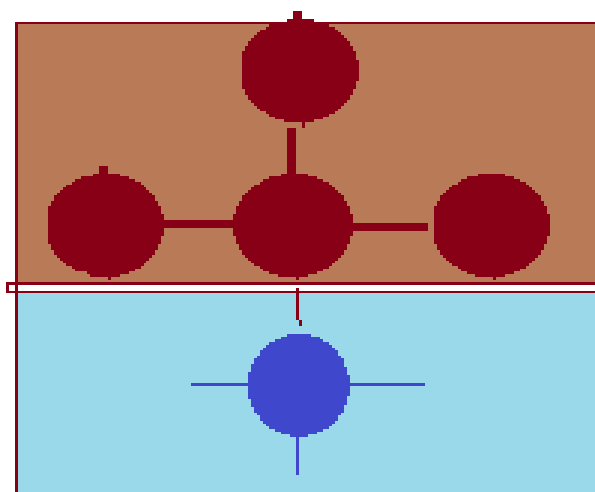


Рис. 1.9. Схема расположения молекул стирола на поверхности воды.

При радикальной полимеризации выделившаяся теплота реакции равна ~ 20 ккал/моль, что в расчете на одну молекулу составляет примерно $1.4 \cdot 10^{-12}$ эрг.

Таким образом, в системе мономер – вода при каждом акте возникновения активного центра полимеризации на границе раздела фаз до 100 молекул мономера могут покинуть поверхность и попасть в насыщенную мономером водную фазу. В воде молекулы неполярных углеводородов имеют тенденцию к ассоциации и для зарождения устойчивых микрокапель нужны небольшие пресыщения [71].

Дальнейшая судьба микрокапель обусловлена химическим составом водной фазы. В чистой воде микрокапли будут флоккулироваться, подвергаться обратной седиментации и сливаться с мономерной фазой. При наличии в воде поверхностно-активных веществ (ПАВ) микрокапли могут стабилизироваться и образовать устойчивую эмульсию. Стабилизация микрокапель может осуществляться также за счет ионогенных SO_4^- концевых групп растущих радикалов.

Возможность образования микрокапель мономера вследствие полимеризации на поверхности раздела фаз мономер – вода вытекает также из уравнения зависимости межфазного поверхностного натяжения от температуры [60].

$$\gamma = \gamma_0 (1 - T/T_c)^n \quad 1.8$$

где n – постоянная, зависящая от природы веществ (для органических жидкостей $n = 11/9$) [60], T_c – критическая температура жидкости (когда $T = T_c$ имеет место смешение фаз). Как следует из 1.4, с увеличением T γ сильно убывает. Таким образом, при каждом акте выделения теплоты реакции, на отдельных участках границы раздела фаз протекает частичное смешивание жидкостей и при наличии в системе стабилизирующих веществ этот процесс будет протекать необратимо и приведет к образованию микрокапель жидкостей друг в друге.

Диспергирование системы мономер вода в мицеллярных эмульсиях непременно приведет к исчезновению мицелл. Согласно термодинамической теории мицеллообразования, мицеллы в воде появляются тогда, когда концентрация молекулярно растворенного эмульгатора становится равной критической концентрации мицеллообразования и химические потенциалы молекул эмульгатора в воде μ_v и в мицеллах μ_m выравниваются:

$$\mu_v = \mu_m \quad 1.9$$

Необходимым условием исчезновения мицелл является уменьшение концентрации эмульгатора в воде и нарушение условия равновесия 1.9. Очевидно, что это условие возникнет при адсорбции молекул эмульгатора из водной фазы на поверхности зарождающихся дисперсных частиц.

С целью уточнения механизма стабилизации микрокапель мономера в статической системе стирол – водный раствор персульфата калия в [61] был разработан электрохимический метод обнаружения поверхностноактивных молекул в водном растворе электролитов. При поиске эффективных методов обнаружения ПАВ в водной фазе авторы работы [61] обратили внимание на высокую чувствительность емкости двойного электрического слоя платинового электрода к наличию в водных растворах электролитов углеводов и ПАВ [72–74]. Из указанных работ следовало, что с помощью непрерывного измерения этого параметра можно обнаружить реакции, приводящие к образованию поверхностноактивных олигомеров в системе стирол – водный раствор персульфата калия. Схема установки, на которой проводились электрохимические измерения, представлена на рис. 1.10.

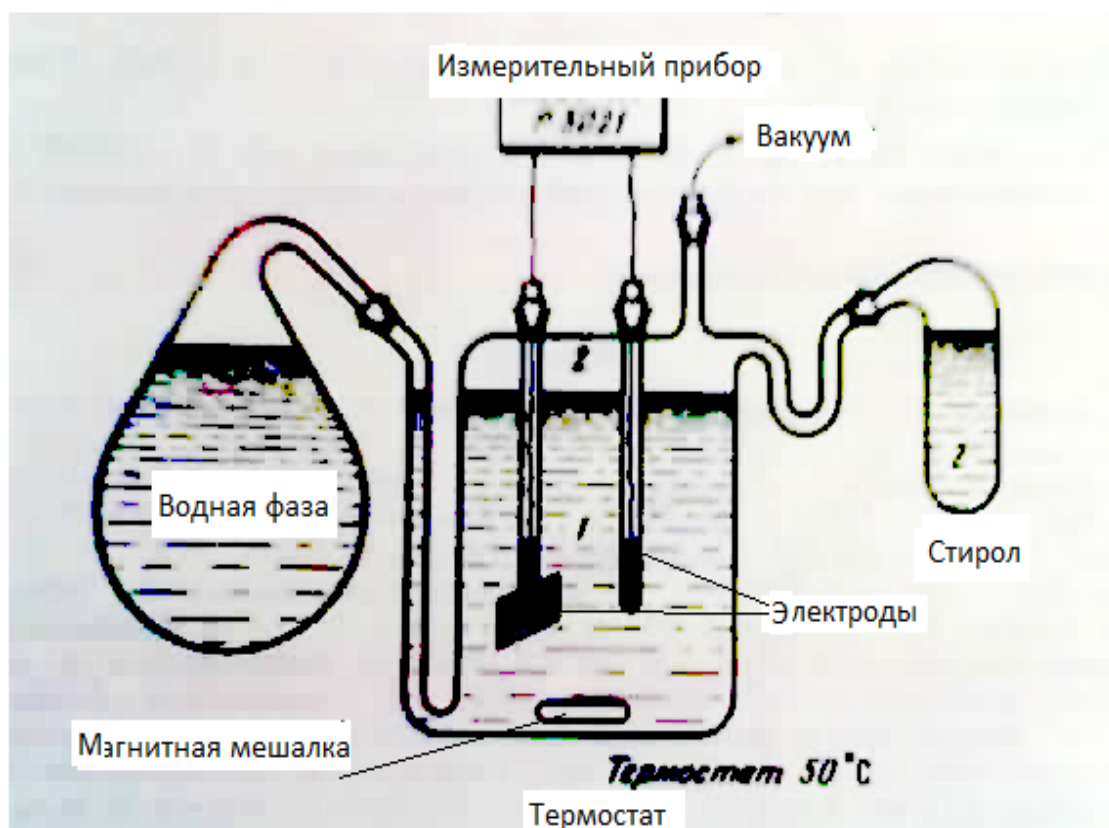


Рис. 1.10. Схема установки статической полимеризации стирола в гетерогенной системе мономер – вода.

Измерение емкости двойного электрического слоя проводилось с помощью моста переменного тока. На рисунке 1.11. приведено изменение емкости двойного электрического платинового электрода погруженного в водную фазу системы мономер – вода. (C_0 значение емкости в начальный момент измерения, C – в данный момент измерения).

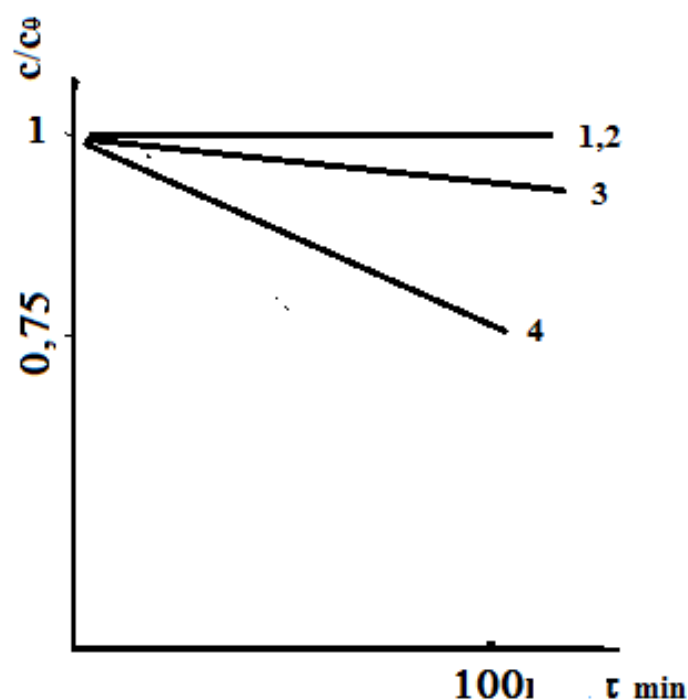


Рис. 1.11. Зависимость отношения C/C_0 от времени 1– 0.2 % водный раствор сульфата калия; 2– 0.2 % раствор персульфата калия; 3– водная фаза двухфазной системы стирол – 0.2 % водный раствор сульфата калия; 4– водная фаза двухфазной системы стирол – 0.2 % водный раствор персульфата калия.

Кривые 1 и 2 рис. 1.11. соответствуют измерениям в водных растворах сульфата и персульфата калия, соответственно, в отсутствие органических веществ. Кривая 3 соответствует диффузии стирола в растворе сульфата калия и его адсорбции на поверхности электрода. Кривая 4 показывает изменение емкости двойного электрического слоя, при диффузии стирола в водный раствор $K_2S_2O_8$. Идентичность кривых 1 и 2 позволяет разность характеров изменения емкости при диффузии стирола в водные растворы сульфата и персульфата калия, полностью отнести к образованию поверхностно – активных веществ в водном растворе персульфата калия.

Позже в работе [75] было проведено измерение поверхностного натяжения в системе стирол – водный раствор персульфата калия по ходу полимеризации. Полученные результаты согласуются с результатами приведенными на рис. 1.11.

Для оценки стабилизирующих свойств синтезирующихся поверхностноактивных олигомеров в системе стирол – водный раствор персульфата калия в работе

[61] проведен расчет гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) олигомерных радикалов и молекул. Формула для расчета ГЛБ приведена в [70] (Формула Девиса)

$$\text{ГЛБ} = 7 + nA - mB \quad 1.10$$

где A и B числа, характеризующие гидрофильность полярных и гидрофобность алкильных групп молекулы ПАВ соответственно, n и m равны числам полярных и неполярных групп молекулы.

В работе [70] приводятся экспериментально определенные значения A и B для разных групп. Из этих данных следует, что для группы SO_4 $A = 40.7$, а для CH_3- ,

$-\text{CH}_2-$ и $-\text{C}=\text{C}$ групп $B = 0.475$. Учитывая то обстоятельство, что наличие в молекуле бензольного кольца равносильно 3,5 метиленовым группам [76], для стирола можно написать:

$$B = (3.5 + 2) \cdot 0.475 = 2.6 \quad 1.11$$

Подставляя численные значения A и B в 1.10, для зависимости ГЛБ растущего стирольного радикала от m получим следующее выражение:

$$\text{ГЛБ} = 47.7 - m (2.6) \quad 2.8$$

В таблице 1.1 приведены коллоидные свойства ПАВ, отличающихся по значениям ГЛБ (таблица 1.1. взята из [70]), а в таблице 1.2 приводятся значения ГЛБ растущего радикала стирола, рассчитанные по формуле 1.11.

С учетом того факта, что при полимеризации стирола в водном растворе $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, средняя длина кинетических цепей достигает двух, данные таблиц 2.1 и 2.2 дают основание полагать, что стабильность образовавшихся микрокапель мономера в большей степени обусловлена наличием в полимерных молекулах SO_4^- ионных концевых групп.

Таблица 1.1

Шкала ГЛБ

Растворимость ПАВ в воде	ГЛБ	Примечание
Не диспергируется	0	
Диспергируется плохо	2	Эмульгатор типа вода – масло
	4	
	6	
Мутная неустойчивая дисперсия	8	Смачивающий агент Детергент
Мутная устойчивая дисперсия	10	
Полупрозрачный или прозрачный раствор	12	
	14	
Прозрачный раствор	14	Солюбилизатор Эмульгатор типа масло – вода
	16	
	18	

Таблица 1.2

ГЛБ растущего радикала стирола

m	1	10	11	13	14	15	16	17
ГЛБ	45.1	21.7	19.1	13.9	11.3	8.7	6.1	3.5

Как было сказано в начале этой главы, во всех способах создания новой поверхности раздела фаз в жидких гетерогенных системах затраченная энергия одна и та же, поэтому не исключается, что реакции полимеризации, протекающие на границе раздела фаз мономер – вода могут по ионному механизму дробить систему. Главное, что как видно из выше приведенных данных, действительно такой процесс на границе раздела фаз имеет место.

1.3.1. Физико-химическое описание границы раздела фаз мономер – вода

ПМЧ или капля мономера должна иметь, по крайней мере, две качественно разные зоны полимеризации. Это требование вытекает из термодинамики гетерогенных систем, согласно которой для системы из двух несмешивающихся жидкостей, какими являются капля мономера – вода или ПМЧ – вода, необходимо разграничивать однородные фазы и пограничные слои, приписав последним определенную толщину [77, 78]. За толщину пограничного слоя принимают такое расстояние от граничной поверхности, в пределах которого значения параметров жидкостей существенно отличаются от их объемных [78].

Толщину пограничного слоя можно определить с помощью разных параметров и очевидно, что она будет зависеть от выбранного параметра. В работе [78] авторы методом статистической механики получили асимптотическую формулу, описывающую изменение плотности жидкости в зависимости от расстояния h от пограничной поверхности и с помощью нижеприведенной формулы определили толщину пограничного слоя.

$$\rho = \rho_0 + \frac{\pi \rho_0^2 x_0 (B' \rho' - B \rho_0)}{6} \cdot \frac{1}{h^3} \quad 1.12$$

где ρ_0 – плотность, а X_0 – изотермическая сжимаемость жидкости, B и B' – константы вандерваальсовых взаимодействий молекул жидкости друг с другом и с молекулами другой фазы, ρ' – плотность другой фазы, ρ – плотность жидкости в пограничном слое.

Для системы стирол – вода $\rho' > \rho_0$ и при $B' \rho' > B \rho_0$ у межфазной границы мономер – вода плотность мономера должна быть больше ее объемной плотности и полимеризация в этом слое должна протекать с повышенной скоростью. Очень важно, что толщина поверхностных слоев отдельных фаз, определяемая формулой 1.12. является параметром состояния и зависит от термодинамических величин системы (температуры, давления, химических потенциалов и т. д.).

При протекании реакции полимеризации в пограничном слое мономера, кинетический эффект в высокодисперсных системах мономер – вода будет зависеть также от частоты обновления поверхностных слоев.

Почти все мономеры, способные полимеризоваться в эмульсии, обладают постоянным дипольным моментом и в контакте с водной фазой диполь–дипольное взаимодействие между молекулами мономера и воды приводит к такому расположению молекул, которое соответствует максимуму их энергии взаимодействия. Такому притяжению молекул мономера и воды препятствует тепловое движение, однако тенденция молекул жидкостей ориентироваться на межфазной границе является одной из качественных отличий последней от объемных фаз.

Ориентационные эффекты на межфазной границе жидкость–жидкость сильно возрастают при наличии в молекуле мономера полярных групп [78], которые приводят к уменьшению поверхностной энтропии системы [69].

Фундаментальные исследования Адамсона, посвященные межмолекулярным взаимодействиям на границе углеводород – вода показали, что направленные взаимодействия диполь–диполь и диполь–поляризация оказывают решающее влияние на энергетическое состояние молекул, находящихся в непосредственной близости от поверхности раздела фаз. Благодаря этим взаимодействиям, поверхность раздела углеводород-вода в высокой степени подвергается структурным изменениям и образуются клатратные соединения [70].

Из вышеизложенного материала можно прийти к заключению, что в гетерогенных системах мономер – вода имеются, по крайней мере, три качественно разные зоны полимеризации:

1. Объем мономерной фазы (α – зона)
2. Пограничный слой мономерной фазы (σ – зона)
3. Водный раствор мономера (β).

В зависимости от природы мономера и инициатора вероятности протекания отдельных элементарных актов полимеризации в указанных зонах будут отличаться друг от друга. Для экспериментального исследования процессов, протекающих в

каждой из этих зон, нужно подобрать такие компоненты системы и условия, при которых будет обеспечиваться наибольшая вероятность протекания тех или иных актов полимеризации именно в выбранной зоне.

Очевидно, что для выявления кинетических эффектов, связанных с протеканием отдельных реакций полимеризации в σ – зоне, необходимо процесс проводить в системах с высокоразвитой границей раздела фаз. К сожалению, такие системы невозможно получить без применения эмульгаторов. По этой причине, во избежание химического взаимодействия между эмульгатором и компонентами системы, нужно выбрать инертный эмульгатор. Помимо этого, необходимо компоненты системы подвергать специальной очистке и экспериментально установить отсутствие влияния неконтролируемых примесей на кинетику процесса.

1.3.2. Полимеризация в пограничном слое мономера

Так как поверхностная свободная энергия молекулы аддитивно складывается из локальной свободной энергии ее частей [70], то на границе раздела фаз мономер-вода молекулы мономера должны расположиться таким образом, чтобы их свободная энергия была минимальной. Известно также, что при растворении углеводов в воде содержащих в своих молекулах ненасыщенные связи и ароматическое кольцо, изменение энтальпии имеет небольшое положительное значение, что связывается с взаимодействием молекул воды с π электронами органической молекулы [79, 80]. Из этого следует, что молекулы диеновых мономеров должны “лежать” на поверхности воды, чтобы ненасыщенные связи имели возможность больше контактировать с молекулами воды (рис. 1.12).

Необходимо учесть и то, что в объеме воды энергия межмолекулярных взаимодействий в основном определяется водородными связями, вклад которых во взаимодействие вода – углеводород отсутствует и оно обусловлено только дисперсионными силами [81, 82].

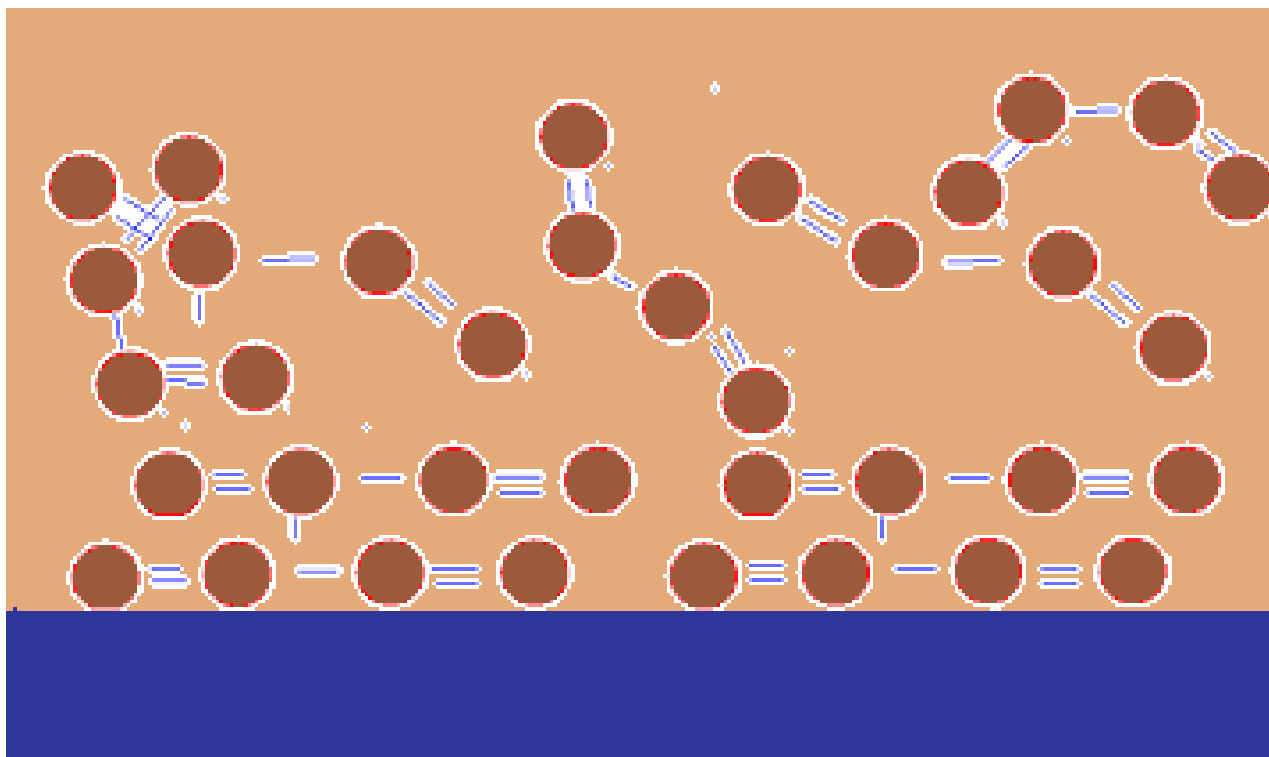


Рис. 1.12. Схематическая картина ориентации молекул хлоропрена на поверхности воды.

Из вышесказанного следует, что для обнаружения влияния ориентационных эффекты на кинетику ЭП, можно исследовать полимеризацию диенов и в качестве эмульгаторов применить такие поверхностноактивные вещества (ПАВ), взаимодействие которых с водой обусловлено только водородными связями. Такими ПАВ являются полиоксиэтилированные спирты [76, 83].

Для обнаружения ориентационных эффектов авторами работы [61] была исследована термическая полимеризация хлоропрена в присутствии разных по природе эмульгаторов.

На рис. 1.13. приведены результаты дилатометрических измерений скорости ЭП хлоропрена при термическом и химическом иницировании процесса. Результаты этих измерений показывают, что протекание термической полимеризации хлоропрена в эмульсиях имеет место в присутствии как ионогенных, так и неионных эмульгаторов.

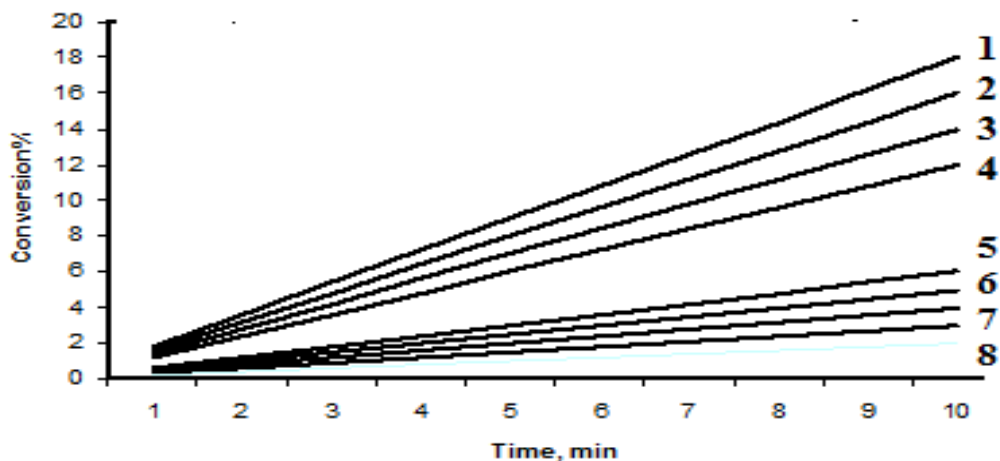


Рис. 1.13. Зависимость конверсии хлоропрена от времени в разных рецептах ЭП: Соотношение фаз мономер – вода 1/3, температура 50 °С. Инициатор: 1– персульфат калия (0.5 % в расчете на водную фазу); 2,3,4 – ДАК (1 % по весу мономера); 5,6,7,8– термическое инициирование. Эмульгатор: 1,3,7– оксиэтилированный октадециловый спирт (ОС-20), 2 и 6– смесь ОС-20 и алкилсульфоната натрия (Е-30), 4 и 5 – оксиэтилированный цетиловый спирт со степенью оксиэтилирования 35 (С-35), 8 – смесь С-35 и Е-30.

Для экспериментального исследования термической полимеризации первостепенное значение имеет чистота применяемых продуктов, поэтому как хлоропрен, так и эмульгаторы подвергали специальной очистке.

Хлоропрен – двойной ректификат повторно ректифицировался на лабораторной колонке с числом тарелок 12 и затем полимеризовался в массе в атмосфере азота до 20 – 25 % конверсии, после чего перегонялся под азотом. В хроматограмме очищенных хлоропрена и эмульгаторов примесей не обнаружено. Термического инициирования очищенного хлоропрена в массе не наблюдалось (время наблюдения 1 ч). Учитывалось и то, что одним из неконтролируемых примесей, способной возбудить полимеризацию мог оказаться кислород. Однако, как в атмосферных условиях,

так и после многократного вакуумирования системы термическая полимеризация хлоропрена в течение наблюдения не имела места.

При выборе метода очистки эмульгатора принимали во внимание литературные сведения о том, что неионогенные ПАВ (НПАВ), подобные С-35, в органических растворителях образуют истинные, а в воде коллоидные растворы [83]. 10 % – ный раствор эмульгатора в *n*-бутаноле два раза промывался бидистиллятом и после отстаивания углеводородный слой подвергался перегонке. При бидистилляции воды вторую перегонку осуществляли из щелочного раствора перманганата калия. Удельная электропроводность бидистиллята при 25 °С была равна $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Одним из факторов, препятствующим термической полимеризации является бирадикальный характер растущих цепей, приводящий к быстрому внутримолекулярному обрыву [84, 85]. При протекании полимеризации на границе раздела фаз мономер – вода тенденция радикалов расти вдоль границы может сильно уменьшить вероятность этой реакции. Помимо этого ориентационные эффекты могут уменьшить стерические препятствия и дать возможность одновременному участию в акте инициирования более чем двух мономерных молекул, (что в свою очередь также уменьшит вероятность внутримолекулярного квадратичного обрыва в начальной стадии образования бирадикалов). Подтверждением этих предположений можно считать высокую молекулярную массу полихлоропрена, при термической полимеризации, которая при 10-15 % конверсии достигает $\sim 10^6$ [61, 86].

Протекание термической полимеризации очень сильно зависит от строения молекулы мономера и ее активности к полимеризации [85]. Эти факторы определяют также ориентацию мономера в пограничном слое мономер – вода, которая может, как способствовать, так и свести на нет эффективное протекание термического инициирования в пограничном слое. Возможно также, что в этом процессе нельзя исключить межмолекулярное взаимодействие молекул мономера и эмульгатора. По этим причинам в случае ЭП виниловых мономеров, имеющих функциональные или ароматические боковые группы, трудно оценить вклад ориентационных эффектов на термическое инициирование полимеризации. Тем не менее, термическая полиме-

ризация стирола в эмульсии, стабилизированной 10 % – ным раствором оксиэтилированного цетилового спирта, при соотношении мономер – вода, равным 1:3, при 60 °С протекает со скоростью 4.2 % ч [13, 29] (в массе скорость термической полимеризации стирола при той же температуре равна 0.1 % ч [84]).

Результаты термической полимеризации хлоропрена полностью воспроизводятся, что нельзя сказать об опытах со стиролом. Повсей вероятности, помимо вышеуказанных факторов, это связано еще и с тем, что для эффективного термического инициирования полимеризации стирола необходимы более жесткие условия [84].

Высокая скорость полимеризации в пограничном слое ПМЧ по сравнению со скоростью полимеризации в объеме подтверждается также ее обратной зависимостью от радиуса частиц. В таблице 1.3. приведены данные размеров частиц, их числа и скорости процесса, полученные при проведении полимеризации при разных соотношениях фаз вода – мономер. Из данных таблицы следует, что возрастание скорости полимеризации при увеличении объема водной фазы связано с уменьшением диаметра частиц, так как число частиц при этом почти не меняется.

Таблица 1.3

Зависимость диаметра латексных частиц d (см), их числа (1/100 мл. в.ф.) и скорости полимеризации W (% конверсии/мин) от соотношения фаз вода – мономер (ф).

Ф	2 : 1	6:1	12 : 1	20 : 1	24 : 1
$d \bullet 10^5$	1.2	0.8	0.6	0.55	0.54
$N \bullet 10^{-16}$	6	6.4	7.7	6	5
W	0.4	1.17	2.4	4	4

При химическом иницировании ЭП вероятность образования первичных радикалов в воде несравнимо больше, чем на межфазной границе. Дальнейшая судьба первичных радикалов определяется природой и растворимостью мономера в

воде [87-89]. В коллоидных растворах растворимость мономера, помимо полярности мономера, зависит также от дисперсности системы [90]. Вероятность протекания реакции полимеризации в пограничном слое мономер – вода в этом случае определяется также значениями констант элементарных актов роста и инициирования растущих радикалов. Значения этих констант для стирола, хлоропрена и винилацетата приводятся в работах [59, 85, 91-94].

Подводя итог приведенных в этом параграфе экспериментальных работ, можно сделать следующее заключение:

в высокодисперсных системах мономер – вода пограничный слой мономерной фазы является качественно отличающейся от ее объемной части, зоны полимеризации. В зависимости от природы мономера, полимеризация в этой зоне может протекать с высокой скоростью. Именно с учетом этого обстоятельства, по мнению авторов [95-97] высокая скорость ЭП полярного мономера ВА не связывается с реакциями полимеризации в водной фазе.

1.4. Фазообразование в водной фазе системы мономер – вода

1.4.1. Кинетика фазообразования

Образование зародышей из жидких растворов, независимо от их природы (аморфной или кристаллической) подчиняется ряду общих закономерностей. К их числу относится связь между величиной движущей силы фазообразования (степенью пересыщения) и числом образующихся зародышей в единице объема за единицу времени [48]. С этой точки зрения кристаллизация солей из водных растворов и образование новой фазы под действием радикальных реакций в водном растворе мономеров отличаются друг от друга только способом задания пересыщения в системе.

В водном растворе персульфата калия, насыщенном стиролом, основными продуктами радикальных реакций являются олигомеры, состоящие из нескольких мономерных звеньев и одной или двух ионогенных концевых групп. Поэтому фазо-

образование в этой системе может протекать по механизму мицеллообразования. Очевидно, что по мицеллярному механизму может протекать также процесс агрегации более длинных полимерных молекул, если агрегация ограничивается плотностью поверхностного заряда, обусловленного только концевыми сульфатными группами молекул. При больших размерах макромолекул, когда они в воде находятся в виде клубков, потенциальный барьер фазового перехода может быть обусловлен также уменьшением энтропии системы из-за деформации клубков при их столкновении [98, 99]. Однако, это слагаемое потенциального барьера будет менять только величину предельного пересыщения воды. Кинетика агрегации и конечный размер дисперсных частиц все же будут определяться плотностью заряда на поверхности частиц.

Таким образом, в изучаемых нами системах, величина пересыщения, после которой система преодолевает потенциальный барьер и начинается агрегация олигомеров, определяется числом и природой мономерных звеньев в их молекуле. Скорость задания пересыщения в этих случаях фактически равна скорости образования олигомеров в воде, т.е. скорости инициирования (квадратичного обрыва) радикалов.

Чтобы описать кинетику роста зародышей полимерной фазы до начала возможной флокуляции полимерных клубков, надо учесть то обстоятельство, что рост сферического зародыша, как и рост кристаллов из растворов, представляет собой последовательный физико-химический процесс. Приняв, что дисперсные частицы (полимера или ПМЧ) имеют сферическую форму и аморфную структуру, можно сильно ограничить число элементарных актов, необходимых для описания кинетики их роста.

Согласно данным приведенным в работе [100], минимальное число элементарных стадий роста зародыша новой фазы из пересыщенного раствора можно представить следующим образом:

1. задание пересыщения;
2. перенос веществ к растущему зародышу;
3. диффузия через обедненную зону у границы раздела зародыш – раствор;

4. частичная или полная десольватация;
5. диффузия растворителя и примесей от растущей поверхности;
6. адсорбция или хемосорбция на поверхности частиц;
7. рассеяние теплоты фазообразования и роста, которое может происходить отдельными порциями, после каждой элементарной стадии присоединения.

Когда пересыщение задается посредством химических реакций и растворения, оно также может состоять из множества элементарных актов [100]. В водном растворе мономера эта стадия фактически состоит из элементарных актов радикальной полимеризации. Вторая стадия роста зародыша обеспечивается диффузией, конвекцией или механическим перемешиванием раствора. Скорости процессов стадий 3 и 5 определяются законами Фика, а стадии 4 и 6 природой фазообразующих молекул и силами межмолекулярных взаимодействий между ними и молекулами растворителя и примесей.

Скорость стадии 6 при росте монокристаллов, сильно зависит от кристаллографического направления роста, в случае же полимерных частиц – только от природы молекул. Для описания кинетики роста кристалла из раствора Лодиз выводит уравнение скорости последовательной физико-химической реакции, состоящей из диффузионных и поверхностных процессов [100]. Для случая, когда равновесие на межфазной границе устанавливается быстро и поверхностные процессы не лимитируют скорости роста монокристалла, последняя, согласно работе [100], определяется первым законом Фика:

$$dm/dt = DA dc/dx \quad 1.13$$

где dm/dt – диффузионное приращение массы растущей поверхности за единицу времени, A – площадь растущей поверхности, D – коэффициент диффузии, dc/dx – градиент концентрации в направлении перпендикулярном к поверхности:

$$dc/dx = \frac{C_v - C_s}{s} \quad 1.14$$

C_v – концентрация растущего материала в объеме раствора, C_s – концентрация непосредственно у растущей поверхности, s – толщина диффузионного слоя.

Учитывая, что диффузионное приращение массы растущей поверхности за единицу времени находится в прямой зависимости от линейной скорости (W_k) кристаллизации на поверхности, можно написать:

$$dm/dt = W_k A \rho \quad 1.15$$

где ρ – плотность кристалла.

Из уравнений 1.13 – 1.15 для W_k получим:

$$W_k = D (C_v - C_s) / \rho s \quad 1.16$$

При постоянной толщине s отношение D/s можно заменить константой скорости диффузии (K_d) и уравнение 1.16 примет более удобный вид:

$$W_k = K_d (C_v - C_s) / \rho \quad 1.17$$

Очевидно, что если поверхностные процессы протекают быстро, то C_s равна равновесной концентрации растущего материала (C_e).

Если же химические реакции лимитируют на границе раздела фаз, то в этом случае скорость процесса описывается уравнением гетерогенной химической реакции первого порядка:

$$dm/dt = K' A (C_s - C_e) \quad 1.18$$

а линейная скорость

$$W_\rho = \frac{K'}{\rho} (C_s - C_e) \quad 1.19$$

где K' – константа скорости лимитирующей химической реакции.

Когда диффузия и поверхностные процессы протекают как две последовательные стадии с сопоставимыми скоростями, скорость общего процесса описывается следующим уравнением:

$$W_\rho = \frac{C_v - C_e}{\rho \left(\frac{1}{K_d} + \frac{1}{K'} \right)} \quad 1.20$$

Обозначив $(1/K_d + 1/K') = 1/K$ уравнение 1.20 можно написать в более удобном виде:

$$W_p = \frac{K}{\rho}(C_v - C_e) \quad 1.21$$

В широкой области экспериментальных условий, температурная зависимость K' описывается уравнением Аррениуса и не зависит от концентрации [100].

Уравнение 1.21 указывает на линейную зависимость скорости роста от $(C_v - C_e)$, т.е. от величины абсолютного пересыщения раствора. Таким образом, поддержание равномерной скорости, фактически сводится к поддержанию постоянного пересыщения в системе.

Если рост полимерной цепи в воде может продолжаться до той степени, при которой растущий радикал приобретает объемные свойства, то к числу элементарных стадий прибавляются элементарные стадии растворения воды и других компонентов системы в полимере. В таких случаях первую стадию фазообразования можно описать либо кинетическими уравнениями, выведенными в теории Хансена и Угельстада [47], либо теорией гомогенного зародышеобразования [49]. Стадии же роста зародышей 1-7 в обоих случаях останутся в силе и будут описываться уравнениями 1.18 – 1.21 независимо от размеров фазообразующих молекул (или частиц любых размеров).

1.4.2. Процессы кристаллизации в водной фазе

Проведя параллель между процессами роста монокристаллов из растворов и формирования дисперсных сферических частиц полимера в воде, мы перечислили только общие для обоих процессов стадии. Основная наша цель – количественное описание кинетики образования частиц при полимеризации мономеров в водных средах. По этой причине, мы не останавливались на вопросах, связанных с проблемами роста монокристаллов из растворов и только описали те стадии этого процесса, которые имеют место также при генерации и росте латексных частиц. Однако существует вероятность, что радикальные реакции, протекающие в водной фазе статической системы стирол – водный раствор персульфата калия, могут привести к образованию низкомолекулярных веществ, способных к кристаллизации.

Началу фазообразования должен предшествовать индукционный период (τ_1), необходимый для достижения в системе пересыщения и условия:

$$\Delta\mu \leq 0 \quad 1.22$$

где $\Delta\mu$ – разность химических потенциалов молекулы данного компонента в собственной фазе и в водном растворе.

Как показано в первой главе в двухфазной системе стирол – водный раствор $K_2S_2O_8$, попаданию в водную фазу полимерно–мономерных частиц, генерированных на границе раздела фаз, также предшествует определенный индукционный период (τ_2), обусловленный достижением в системе условий:

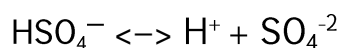
$$\rho_r > \rho_w$$

где ρ_r и ρ_w плотности дисперсной частицы и водной фазы соответственно.

При $\tau_1 > \tau_2$ возможность генерации новой фазы из продуктов радикальных реакций в воде, помимо других факторов, будет зависеть также от числа и поверхностной структуры уже имеющихся в водной фазе ПМЧ. Если же за период проведения полимеризации (τ_3) не достигается условие $\rho_r > \rho_w$, то фазообразование из низкомолекулярных веществ не будет иметь места.

Для получения более полной картины химических и физико-химических процессов протекающими в водной фазе системы, необходимо установить природу тех продуктов которые образуются при реакции иницировании полимеризации SO_4^- ион-радикалом и радикальными реакциями протекающими между сульфат ион-радикалом и молекулами воды [101, 102]. Необходимо учесть также растворимость кислорода в воде [103] и вероятность участия его молекул в радикальных реакциях. Если в системе имеет место реакция между сульфат ион-радикалом и молекулами воды, то радикальные реакции в воде могут привести к накоплению в системе продуктов окисления стирольного радикала.

Для экспериментального обнаружения реакций, протекающих между сульфат ион радикалом и молекулами воды, можно использовать тот факт, что при ее протекании рН системы должен падать:

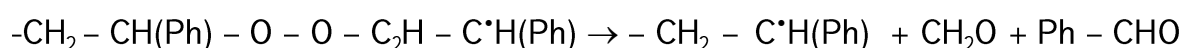


Падение рН водной фазы по ходу полимеризации стирола в двухфазной статической системе наблюдается при полимеризации, как стирола, так и винилацетата и хлоропрена [61, 104, 105]. В работах [61, 104] падение рН наблюдалось, как в присутствии, так и в отсутствии кислорода в системе.

Авторами работы [94] в ИК спектрах полистирольных молекул были обнаружены поглощения, характерные для гидроксильных групп и сопряженных с ароматическим ядром карбонильных групп. Для выяснения механизма образования альдегида можно обратить внимание на то, что одним из продуктов радикальных реакций должен являться фенилэтиленгликоль, который в кислой среде может легко окисляться до бензальдегида [106].

Для проверки этого предположения водную фазу экстрагировали эфиром и полученный экстракт подвергали хроматографическому анализу. Идентичность хроматограмм полученного экстракта и эталонного эфирного раствора бензальдегида подтвердили сделанные предположения [104].

Образование бензальдегида наблюдается также при блочной сополимеризации стирола под давлением кислорода [101, 102, 107]. По предположению авторов бензальдегид образуется в результате разложения сополимерного радикала:



Сравнивая условия опытов описанных в работах [101, 102, 107] с экспериментами в статической полимеризационной системе стирол – вода [61], можно прийти к выводу, что образование бензальдегида при радикальных реакциях стирола в водном растворе персульфата калия является следствием отсутствия кинетической возможности роста цепи и большой вероятности реакции обрыва между мономерным и гидроксильным радикалом.

Приведенный обзорный материал относился к топологии и механизму образования латексных частиц в гетерогенной системе мономер – вода, который был использован в экспериментальной части настоящей диссертационной работы для

подбора компонентов системы и выявления условий полимеризации с целью разработки рецептов воспроизводимого синтеза латексов с заданными коллоидными параметрами. В настоящее время такие латексы удается получить только путем эмпирического подбора условий полимеризации. Некоторые рецепты синтеза безэмульгаторных латексов приводятся в патентах [108-110], в диссертационных и опубликованных работах ряда авторов [111-119].

Статическое условие проведения полимеризации в гетерогенной системе мономер – вода является перспективным методом синтеза латексов с заданными коллоидными параметрами, так как любой способ перемешивания системы неконтролируемо диспергирует систему. В диссертационной работе выявлены основные недостатки этого метода и сделаны попытки их устранения. В основном исследовалась система ВА – вода. В некоторых случаях, когда были качественно изменены природы компонентов системы мономер – вода, исследовалась также система стирол – вода.

ГЛАВА 2.

**РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТОВ СИНТЕЗА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ
ПОЛИМЕРОВ В СТАТИЧЕСКОЙ БЕЗЭМУЛЬГАТОРНОЙ СИСТЕМЕ
ВИНИЛАЦЕТАТ – ВОДА
(ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)**

**2.1. Полимеризация в статической системе ВА – водный раствор
персульфата калия**

Система ВА – вода, представляет интерес для решения ряда практических задач. Растворимость ВА в воде по сравнению с растворимостью стирола существенно высока и реакции инициирования в водной фазе должны протекать с большой вероятностью. Протекание полимеризации ВА в водной фазе может привести к зарождению латексных частиц именно в этой зоне статической системы. Выяснение этого вопроса имеет первостепенное значение для разработки рецептов синтеза безэмульгаторных латексов на основе ВА.

Полимеризация в статической системе ВА–вода в присутствии ПК представляет интерес также для выявления топологического механизма генерации латексных частиц.

Полимеризация ВА в статической системе мономер – вода проводилась в термостатированных U – образных колбах. Температура опытов 60 °С. Статическая система задавалась путем осторожного наслоения мономера на водную фазу. Пробы для анализа брались с другой стороны водной фазы.

Рецепт полимеризации: ВА – 5 мл, спирт – метанол 5 мл, ВФ (водная фаза) – 0,4 % водный раствор ПК –30 мл.

Процессы полимеризации и образования дисперсных частиц в статической системе мономер – вода сопровождаются помутнением водной фазы, что позволяет следить за динамикой этого процесса фотографированием пробирок в течение полимеризации.

Топологическая картина динамики помутнения водной фазы в исследуемой нами системе приведена на рис. 2.1- 2.9. На этих рисунках четко видна динамика развития процесса: дисперсные частицы, зарождающиеся в процессе полимеризации, сначала локализуются в узкой зоне водной фазы вблизи границы раздела фаз мономер – вода, затем постепенно погружаются вглубь водной фазы. Ранее, аналогичная картина локального помутнения водной фазы была получена при полимеризации стирола [64]. Результаты работы [64] явились экспериментальным подтверждением гипотезы сделанной в работе [61], согласно которой дисперсные частицы зарождаются под действием реакции полимеризации, протекающей на границе раздела фаз мономер – вода. При полимеризации полярных мономеров, имеется вероятность образования плотных полимерных частиц в объеме водной фазы [43-45, 47] и можно было бы ожидать иной топологической картины помутнения водной фазы. Однако, как показывают полученные нами данные, картина локального помутнения водной фазы в узком пограничном слое мономер – вода повторяется, что свидетельствует о микрокапельной природе зарождающихся ПМЧ поливинилацетата. Этот результат дает возможность предположить, что, процесс зарождения дисперсных частиц на границе раздела фаз не зависит от природы мономера и является спецификой радикальной полимеризации в гетерогенной системе мономер – вода.



Рис. 2.1. Топологическая картина помутнения водной фазы в системе раствор винилацетата в метаноле – 0.4 % водный раствор персульфата калия в разные промежутки времени наблюдения (30 мин).



Рис. 2.2. Топологическая картина помутнения водной фазы в системе раствор винилацетата в метаноле – 0.4 % водный раствор, время наблюдения 50 мин.



Рис. 2.3. Топологическая картина помутнения водной фазы в системе раствор винилацетата в метаноле – 0.4 % водный раствор, время наблюдения 70 мин.



Рис. 2.4. Топологическая картина помутнения водной фазы в системе раствор винилацетата в метаноле – 0,4 % водный раствор, время наблюдения 100 мин.



Рис. 2.5. Топологическая картина помутнения водной фазы в системе раствор винилацетата в метаноле – 0,4 % водный раствор, время наблюдения 130 мин.

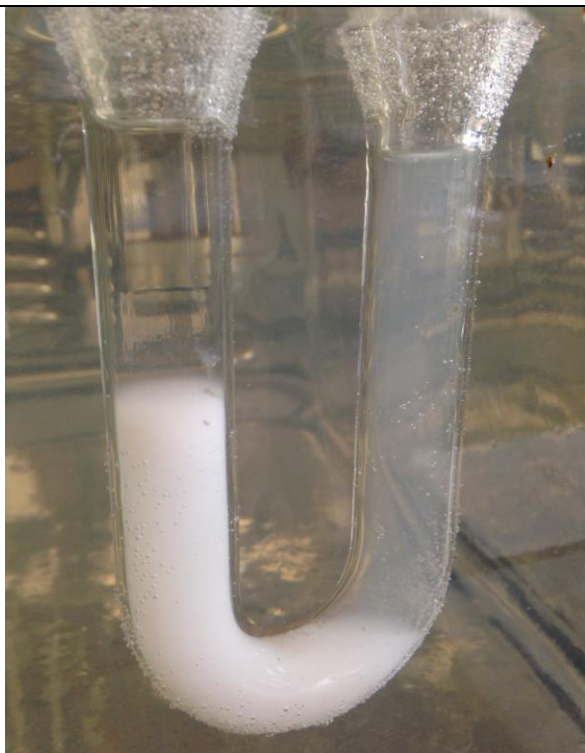


Рис. 2.6. Топологическая картина помутнения водной фазы в системе раствор винилацетата в метаноле – 0.4 % водный раствор, время наблюдения 150 мин.

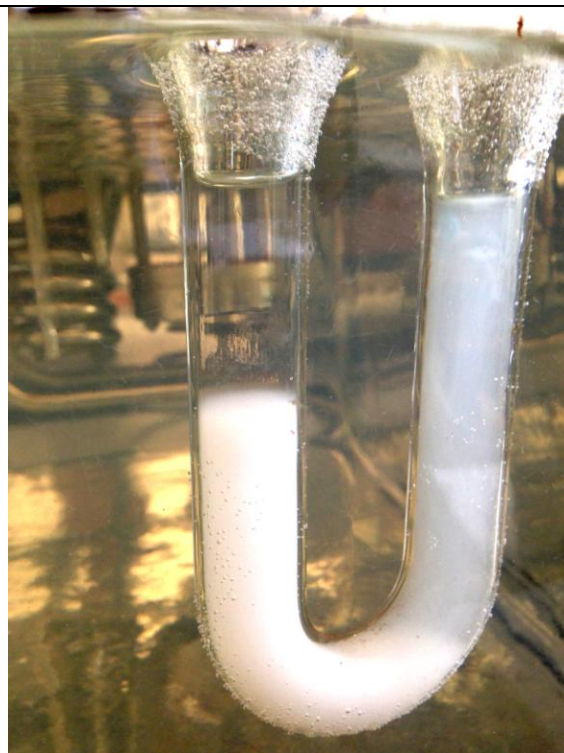


Рис. 2.7. Топологическая картина помутнения водной фазы в системе раствор винилацетата в метаноле – 0.4 % водный раствор, время наблюдения 180 мин.



Рис. 2.8. Топологическая картина помутнения водной фазы в системе раствор винилацетата в метаноле – 0.4 % водный раствор, время наблюдения 210 мин.

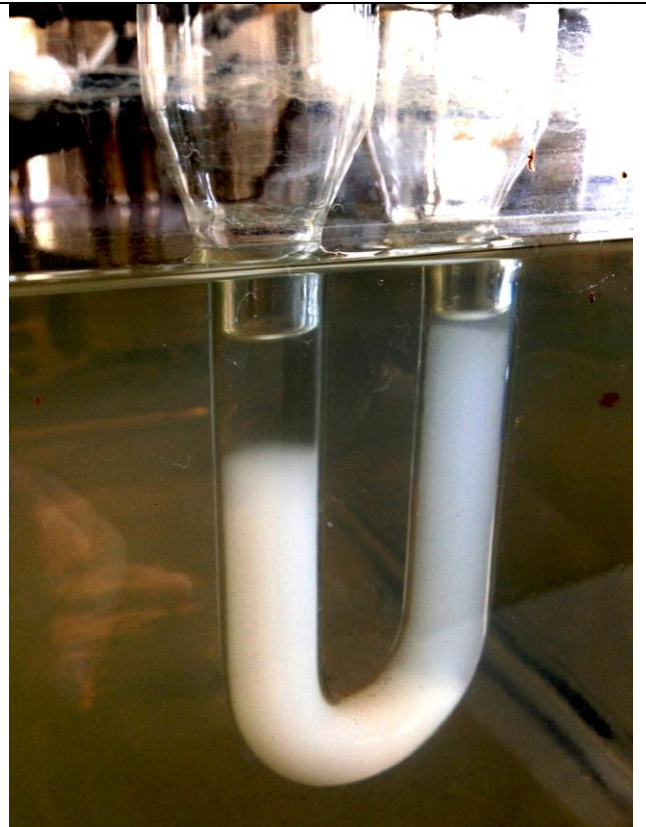


Рис. 2.9. Топологическая картина помутнения водной фазы в системе раствор винилацетата в метаноле – 0.4 % водный раствор, время наблюдения 240 мин.

Метанол вводился в систему для интенсификации диффузионных процессов. Для разработки методов полимеризации представлял определенный интерес выяснение влияния способа введения спирта на кинетику фазообразования.

Спирт в систему вводился разными способами. В первой серии опытов метанол первоначально был растворен в водной фазе, а во второй серии вместе с мономером был осторожно наложен на поверхность водной фазы. За процессом образования дисперсных частиц следили спектрофотометрическим измерением мутности водной фазы. По ходу полимеризации измерялась также плотность водной фазы. В результате измерения мутности выяснилось, что независимо от того была ли первоначально водная фаза насыщена мономером, или ВА туда поступал путем диффузии, введение в систему метанола существенно сокращало продолжительность индукционного периода помутнения водной фазы. Пробы были взяты из средней части водной фазы. Фиксировалось время достижения 10 % мутности. Результаты измерения индукционного периода помутнения водной фазы для разных систем представлены на рис. 2.10.

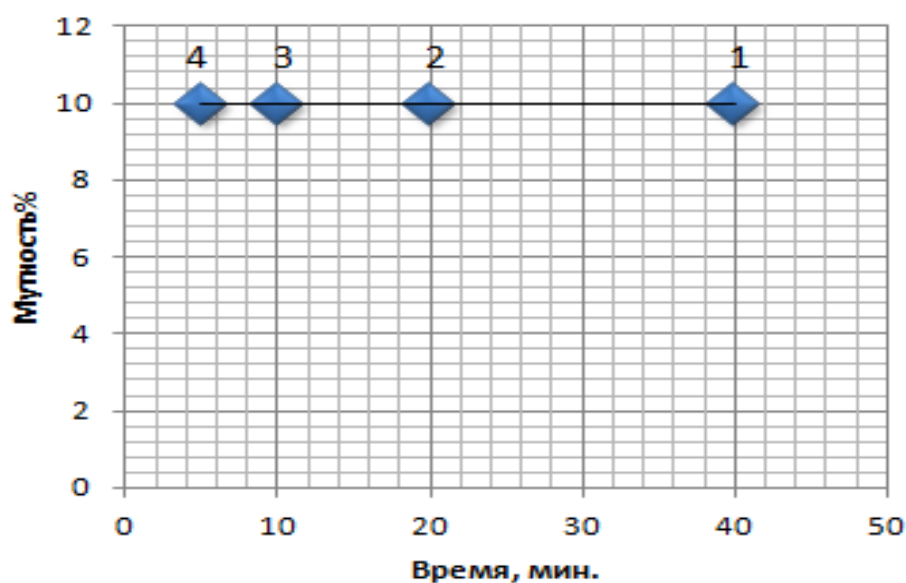


Рис. 2.10. Влияние спирта на индукционный период помутнения средней части водной фазы в статической системе ВА – водный раствор ПК.

Состав водной фазы: 1. 30 мл 0.4 % – ный водный раствор ПК; 2. 30 мл 0.4 % – ный водный раствор ПК насыщенный ВА; 3. 15 мл 0.4 % – ный раствор ПК + 15 мл спирта; 4. 15 мл 0.4 % – ный раствор ПК насыщенный ВА + 15 мл спирта.

Во второй серии опытов статическая система задавалась путем поочередного наложения спирта и ВА на 0.4 % – ный водный раствор персульфат калия. Высота водной фазы была равна 10 см, плотность – 1.0082 г/см^3 , объемы ВА и метанола были соответственно равны 2 и 5 мл. В момент появления мутности из параллельно поставленных опытов брались пробы и измерялись плотности в верхних, средних и нижних зонах водной фазы. Измерения плотностей в этих сериях опытов проводились при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Полученные результаты приведены на рис. 2.11.

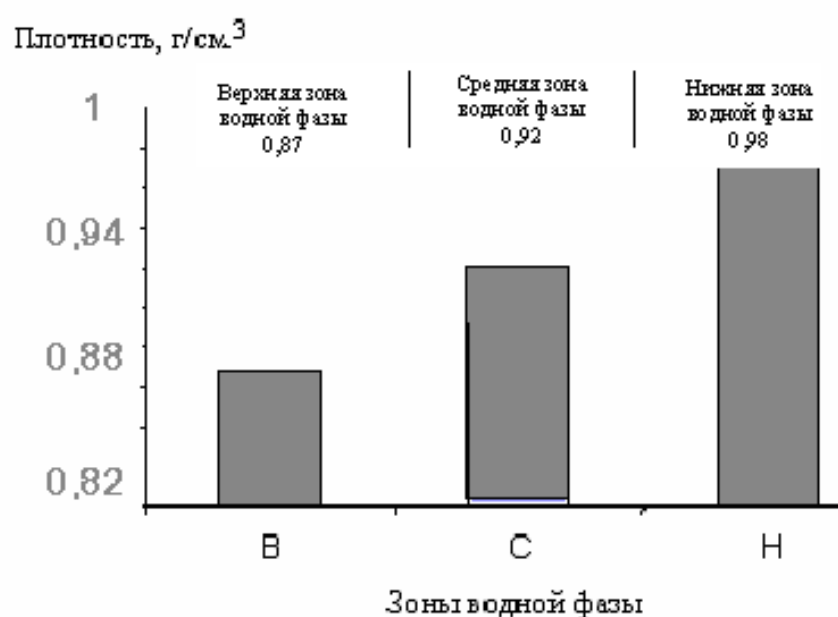


Рис. 2.11. Плотности разных зон водной фазы в статической системе ВА – 0.4 % водный раствор персульфата калия, в момент появления мутности в водной фазе (В – верхняя, С – средняя, Н – нижняя зоны водной фазы).

Сравнивая значения плотности в различных зонах системы со значениями плотностей ВА и поливинилацетата (0.95 и 1.15 г/см^3), можно сделать предположение, что на начальной стадии своего формирования плотность дисперсных частиц намного меньше плотности ПВА и, видимо, это микрокапли мономера, содержащие определенное количество полимерных молекул.

Как уже было сказано, статический режим полимеризации в гетерогенной системе мономер – вода можно считать одним из перспективных методов синтеза монодисперсных латексов, так как любое перемешивание системы (механическое, ультразвуковое, создание конвекционных потоков и т. д.) неконтролируемо расширяет распределение дисперсных частиц по размерам. Недостатком статической полимеризационной системы может быть наличие градиента концентрации мономера по высоте водной фазы, вследствие которого скорости полимеризации и формирования латексных частиц на разных высотах водной фазы могут быть разными.

В гетерогенной статической системе мономер – вода (как и в любой другой статической гетерогенной системе жидкость–жидкость) процесс молекулярной диффузии длится очень долго. Однако, при наличии элементарных актов полимеризации, тепловые эффекты и конвекция тепла могут существенно ускорять диффузионное распределение молекул мономера в воде. Выяснение этого вопроса важно и необходимо, для разработки воспроизводимых технологических рецептов синтеза латексов с узким распределением частиц по размерам.

Данные на рис. 2.11. показывают, что неоднородность плотности по высоте водной фазы существенна и ее долгое сохранение может повлиять на равномерность процесса формирования латексных частиц в объеме водной фазы. Для оценки длительности существования градиента плотности, измерялся показатель преломления света в разных зонах водной фазы при долгом выдерживания системы. В отличие от измерения плотности, при измерении показателя преломления света, пробы брались в незначительных количествах, что позволило не нарушить соотношение фаз гетерогенной системы и получить более точные данные.

Результаты измерения приведены на рис. 2.12. Полученные результаты показывают, что при полимеризации в статической гетерогенной системе мономер – вода, во всем процессе формирования латексных частиц, по высоте водной фазы существует градиент концентрации мономера и тем самым неодинаковые условия формирования латексных частиц. Для решения этой проблемы было необходимо максимально сузить толщину водной фазы и расширить поверхность границы раздела фаз.

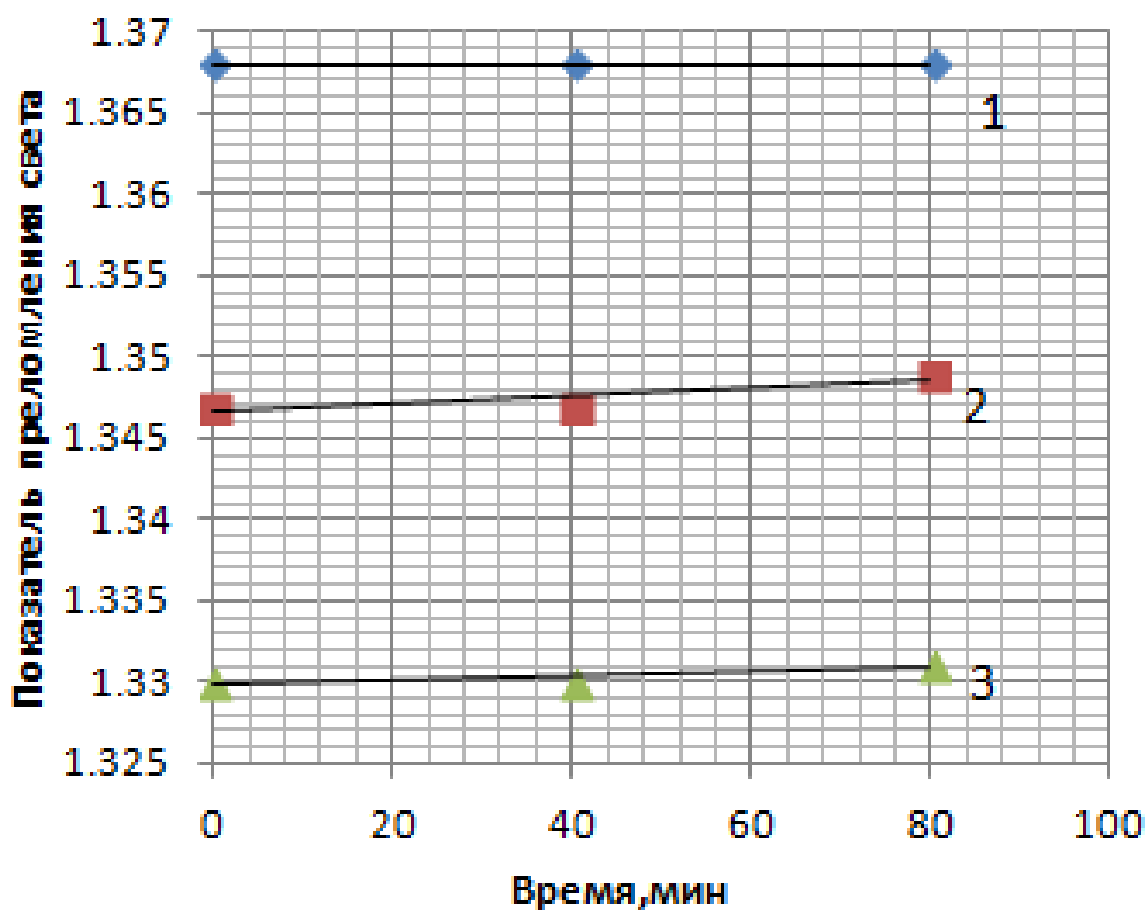


Рис. 2.12. Показатель преломления света разных зон гетерогенной системы мономер – вода во времени, после начала помутнения водной фазы: 1 – мономерная фаза; 2 – водная фаза в непосредственной близости границы раздела фаз; 3 – нижняя зона водной фазы.

На рис. 2.13 представлена разработанная нами установка статической полимеризации, в которой минимизирован градиент концентрации путем резкого расширения поверхности раздела фаз мономер – вода и доведения до минимума высоту водной фазы.

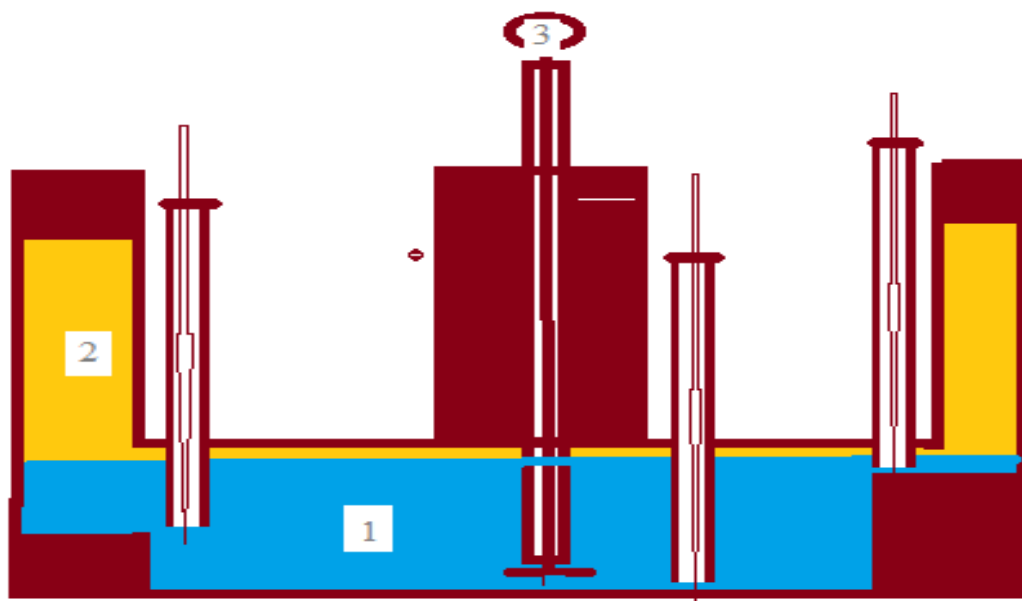


Рис. 2.13. Схема установки статической полимеризации двухфазной системы мономер – вода: 1 – водная фаза; 2 – мономерная фаза; 3 – механическая мешалка.

Результаты вышеприведенных опытов позволили установить, что в гетерогенной безэмульгаторной системе мономер – вода, независимо от природы мономера, реакции полимеризации, протекающие на границе раздела фаз, диспергируют мономерную фазу в воде. В системе стирол – вода, этот процесс считается начальной стадией зарождения ПМЧ [10, 61]. Однако, при полимеризации ВА, имеется большая вероятность образования полимерных молекул в водной фазе и зарождение дисперсной фазы путем ассоциации этих молекул. Помимо этого, гипотеза, согласно которой, в гетерогенной системе мономер – вода, процесс генерации дисперсной мономерной фазы протекает за счет теплоты реакции присоединения мономера к

растущему радикалу [10, 64,65], не отрицает, что диспергирование статической системы может протекать также за счет тепловых эффектов других актов радикальной полимеризации, в частности, рекомбинации радикалов и передачи цепи.

Для выяснения этих вопросов, исследовали процесс диспергирования статической системы в присутствии ингибитора радикальной полимеризации. В качестве ингибитора был применен гидрохинон. Полимеризация инициировалась персульфатом калия. Гидрохинон первоначально был растворен в мономерной фазе (0.4 % по весу мономера). Полимеризация проводилась в пробирках, при температуре 60 °С. Исследовались системы стирол – вода и ВА – вода.

В системе стирол – вода помутнение водной фазы и образование эмульсии, начиналось после примерно 60 *мин* наблюдения. На рис. 2.14 приводятся кривые зависимости индукционного периода образования устойчивой эмульсии в системе стирол – водный раствор ПК как в отсутствие (1), так и в присутствии гидрохинона (2). Как видно из рисунка помутнение в двух исследуемых системах начинается почти одновременно. В этих опытах водная фаза предварительно была насыщена стиролом и результаты являются прямым доказательством протекания диспергирования мономерной фазы за счет реакций передачи цепи на молекулы ингибитора и рекомбинации радикалов.

В системе ВА – водный раствор ПК помутнение водной фазы не имело место, что свидетельствует о большой вероятности образования дисперсной полимерной фазы по механизму гомогенной нуклеации полимерных молекул в объеме водной фазы [43].

На рис. 2.15. представлены фотоснимки пробирок двух систем после 10 дневного термостатирования. Как видно из рисунка системы резко отличаются друг от друга. В системе ВА – вода, водная фаза фактически представляет из себя водный раствор гидрохинона и винилацетата, тогда как водная фаза системы стирол – вода превращена в стабильную эмульсию.

Мутность водной фазы

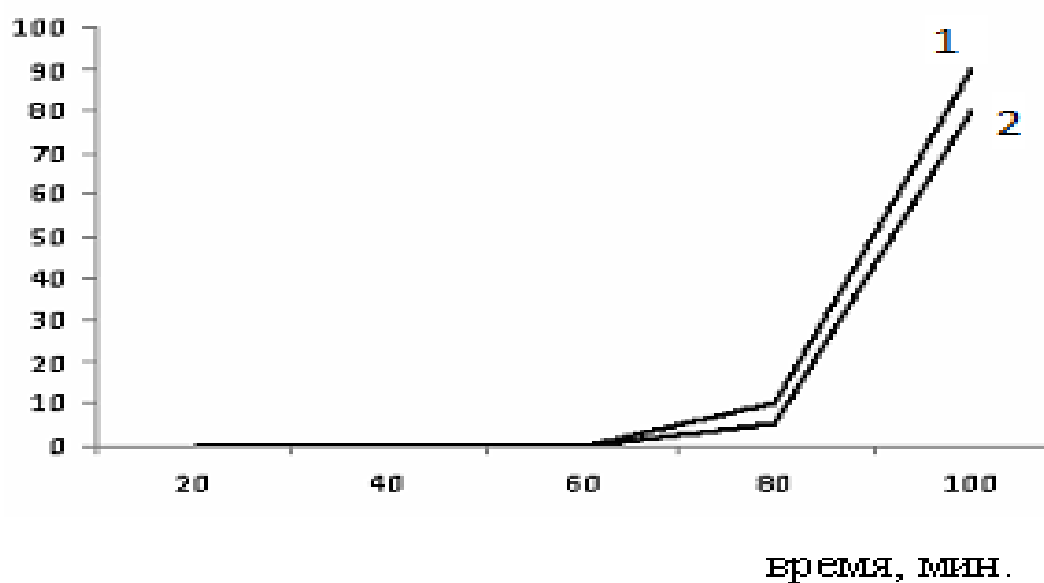


Рис. 2.14. Зависимость индукционного периода помутнения водной фазы в системе стирол – водный раствор ПК от состава фаз.

1. (мономер + гидрохинон) – 0.4 % водный раствор ПК, насыщенный стиролом;
2. (мономер) – 0.4 % водный раствор ПК, насыщенный стиролом.

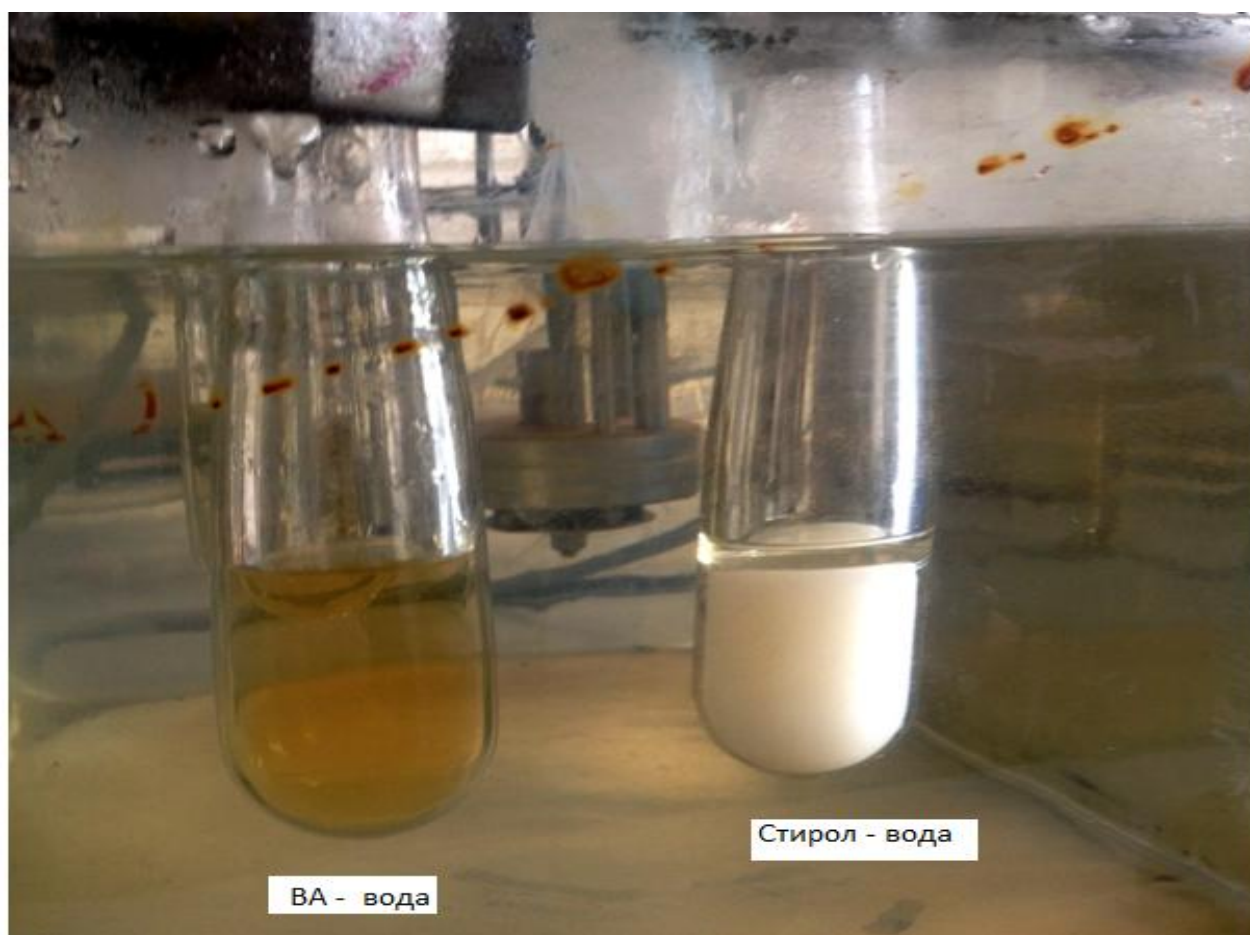


Рис. 2.15. Системы ВА – вода и стирол - вода, содержащие гидрохинон в мономерной фазе и 0.4 % ПК в водной фазе, после 10 суток термостатирования при температуре 60 °С.

Такое резкое отличие процессов образования дисперсной полимерной фазы этих двух систем говорит о сложной, и пока во многом не ясной, роли природы мономера на механизм формирования дисперсной системы.

Полученные результаты показывают, что при детальном исследовании формальной кинетики полимеризации в присутствии ингибиторов и передатчиков цепей (например, меркаптанов) можно синтезировать разные наборы безэмульгаторных латексов нового поколения.

Зарождение дисперсных частиц на границе раздела фаз мономер – вода при полимеризации ВА показали, что процессы фазообразования протекают в тонком слое межфазной границы. Такое заключение вносит определенный вклад в развитие

фундаментальных пониманий гетерофазных химических процессов и требует экспериментального подтверждения.

Для этой цели в Институте органической и полимерной химии в Токио, совместно с Королевским колледжем Великобритании была проведена полимеризация стирола, инициированной ДАК, и с помощью сверхчувствительного измерения градиента температуры и инфракрасного фотографирования был зафиксирован процесс полимеризации на межфазной границе стирол – толуол на подложке микрофлюидики. Ниже приводятся результаты ИК фотографирования (рис. 2.16), измерения концентрационного градиента (рис. 2.17) и рассеяния теплоты полимеризации протекающих на межфазных границах (рис. 2.18).

Выявление процессов протекающих на межфазных границах жидких систем представляет особый интерес для понимания наноструктур, а этот эксперимент открывает принципиально новые пути изучения наносистем.

Результаты эксперимента ИК фотографирования предоставил нам профессор Королевского колледжа Сергей Казарян.

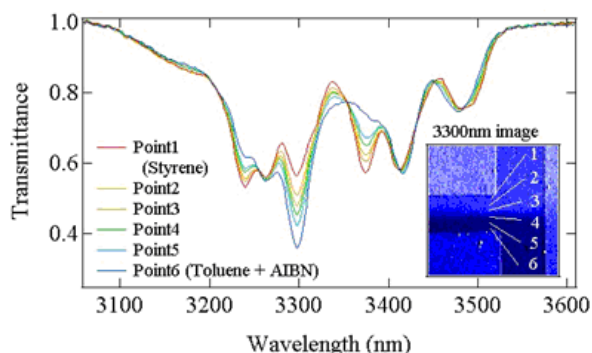


Рис. 2.16. Спектры в 6 точках на линии через границу двух жидкостей. Врезка является единственным изображением длины волны при 3300 нм.

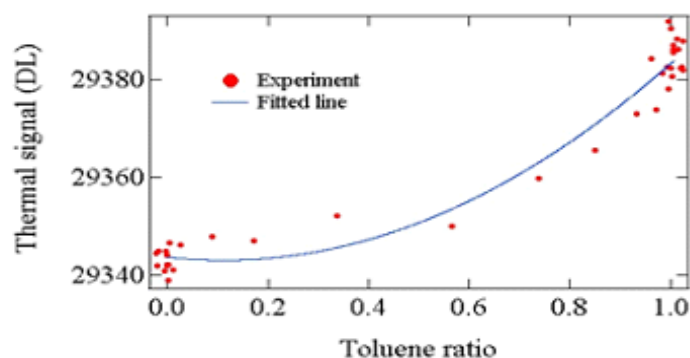


Рис. 2.17. Картина концентрационной зависимости теплового сигнала в изотермическом состоянии в полимеризационной системе.

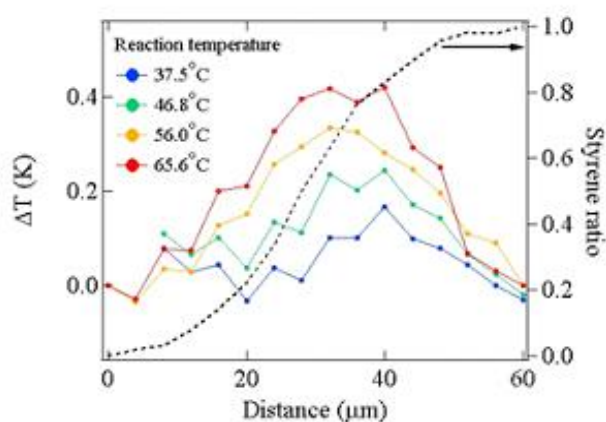


Рис. 2.18. Температурный профиль внутри гидросистемы при нескольких температурах реакции (цветные линии) и соотношение стирол на каждой позиции (пунктирная линия).

2.1.1. Кинетика образования ПВА латексов в водной фазе

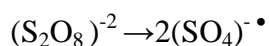
Данные предыдущего раздела показывают, что введение в систему спирта сильно сказывается на кинетику образования дисперсных частиц. Кинетический эффект, возможно, связан с увеличением растворимости мономера в воде.

Растворимость ВА в воде способствует протеканию элементарных актов полимеризации и образованию поверхностноактивных олигомеров в водном растворе персульфата калия. Помимо реакции полимеризации, в исследуемых системах воз-

можно также реакции гидролиза и алкоголиза олигомеров, продукты которых также могут каким-то образом повлиять на кинетику помутнения водной фазы.

Безэмульгаторные ПВА латексы, синтезированные в присутствии персульфата калия, были не стабильны и при центрифугировании полностью расслаивались. Расслоение наблюдалось также при их недолгом хранении. Низкая стабильность латексов свидетельствует о том, что продукты всевозможных радикальных реакции, протекающих в водной фазе, либо не обладают стабилизирующими свойствами, либо синтезируются в недостаточном количестве. Для теоретического рассмотрения такого предположения можно провести численный расчет и определить длину полимерных цепей, которая достигается при полимеризации ВА в водной фазе.

Термический распад персульфата калия в воде приводит к образованию $(SO_4)^{\cdot -}$ ион радикалов:



которые могут, как инициировать полимеризацию, так и взаимодействовать с молекулами воды и генерировать гидроксильные радикалы:

1. $(SO_4)^{\cdot -} + M \rightarrow \cdot(SO_4)M$
2. $(SO_4)^{\cdot -} + H_2O \rightarrow (HSO_4)^{\cdot -} + HO^{\cdot}$

где M – молекула, а M^{\cdot} – радикал мономера.

Согласно литературным данным, растущие поверхностноактивные радикалы типа $\cdot(SO_4)-(M_x)M^{\cdot}$ и $HO-(M_x)M^{\cdot}$ будут с частотой диффузионного столкновения адсорбироваться бы на поверхности дисперсных частиц [57, 61]. Для получения стабильных латексов, необходимо найти такое условие, при котором растущий радикал, приобретая определенный гидрофильно – липофильный баланс, адсорбируется на поверхности дисперсных частиц. Согласно данным, приведенным в работе [61], такое условие может выполняться, когда частота диффузионного столкновения растущего радикала с дисперсными частицами Z превышает скорость роста цепи W .

$$Z / W \geq 1 \quad 2.1$$

Z и W имеют следующие выражения:

$$W = K_r C_0 \quad 2.2$$

$$Z = 4\pi rDN \quad 2.3$$

где K_r – константа роста цепи, а C_0 – растворимость ВА в воде. r – приведенный радиус капле мономера и растущего радикала, а D – сумма их коэффициентов диффузии (r примерно равен радиусу частицы), N – число дисперсных частиц в единице объема системы. N определяется путем деления объема всех дисперсных частиц (V_1) на общий объем системы и на объем одной частицы ($4\pi r^3/3$).

$$N = 3 V_1 / 4\pi r^3 (V_1 + V_2) \quad 2.4$$

где V_2 – объем водной фазы.

Подставляя значения N из 2.4 в 2.3, для Z/W получим следующее выражение:

$$\theta = \frac{Z}{W_p} = \frac{3D}{K_p C_r r^2 (1 + \varphi)}$$

где φ соотношение объемов фаз вода – мономер – V_2/V_1 .

Для дисперсных систем, подбирая число и радиус дисперсных частиц в проведен численных расчет и найдено такое условие, при котором неравенство 2.1 выполняется [61]. Результаты такого расчета приведены в таблице 2.1. В расчетах, значение D приравнялось значению коэффициента диффузии олигомерных радикалов в воде ($10^{-8} \text{ дм}^2/\text{с}$), что соответствует коэффициенту диффузии олигомерных радикалов [47, 85]. Численные значения K_r и C_0 взяты из работы [59]:

$$K_r = 1860 \text{ дм}^3/\text{моль с}, C_0 = 0,3 \text{ моль}/\text{дм}^3$$

Таблица 2.1

Зависимость θ от r при разных значениях φ .

φ	30		
$r, \text{ см}$	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}
θ	$1.7 \bullet 10^2$	1.7	0.017
φ	2		
$r, \text{ см}$	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}
θ	$1.75 \bullet 10^3$	1.75	0.175

Из табл. 2.1 следует, что в мелкодисперсных системах, когда $r < 10^{-5}$ растущие радикалы на ранней стадии роста переходят на поверхность дисперсных частиц. Однако, в статической безэмульгаторной системе такое условие невозможно создать. В статических системах, такое условие, возможно, будет создаваться в глубоких стадиях полимеризации, когда в водной фазе число латексных частиц достигает определенной величины. До достижения такой стадии рост цепи в водной фазе будет длиться довольно долго, а длина полимерных цепей определится реакциями обрыва и передачи цепи в водной фазе.

Согласно работе [85], время жизни (τ) растущего радикала в водной фазе, определяется следующим уравнением:

$$\tau = n/k_1 I = (1/k_1 k_0 I)^{0.5} \quad 2.5$$

где n – стационарная концентрация активных центров полимеризации;

I – концентрация инициатора $K_2S_2O_8$ (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 согласно [51] равны:

$$k_1 \approx 10^{-6} \text{ сек}, \quad k_0 \approx 3 \cdot 10^7 \text{ дм}^3/\text{мол} \cdot \text{сек}$$

Подставляя значения I , k_1 и k_0 в 2.5, получим:

$$\tau \approx 0.55 \text{ сек} \quad 2.6$$

Число мономерных звеньев (m), которые растущий радикал за 0.55 сек успеваает присоединить, определяется уравнением:

$$m = K_p C \tau \quad 2.7$$

где K_p – константа роста цепи, C концентрация мономера в воде.

Подставляя значения K_p и τ в уравнения 2.7 для m получим следующее выражение:

$$m \approx 10^3 C \quad 2.8$$

Для насыщенного водного растворе ВА

$$C \approx 0.3 \text{ моль/дм}^3, \quad m \approx 300$$

При выводе уравнения 2.8 не были учтены реакции передачи цепи на мономер и на молекулы других компонентов водной фазы. Соотношение констант самопередачи и роста цепи $BA \approx 3 \cdot 10^{-4}$ и возможно, что значение m не намного отличается от значения, которое предсказывает 2.8.

В статической системе дисперсные частицы зарождаются на границе раздела фаз и скорость их диффузии вглубь водной фазы на несколько порядков ниже скорости диффузии молекул мономера. Следовательно, при статическом режиме полимеризации адсорбция растущих радикалов не может конкурировать с реакцией роста цепи. Таким образом, в статической системе BA – вода, в водной фазе на разных высотах значения m будут отличаться друг от друга и возможность контролирования процесса образования поверхностноактивных олигомеров может решаться только эмпирическим подбором условия полимеризации.

Из полученных результатов следует, что для синтеза безэмульгаторных стабильных латексов в статической системе BA – вода необходим поиск иных иницирующих систем, а также методов позволяющих контролировать поступления мономера в водную фазу. Эти вопросы обсуждаются в разделе 2.2.3.

2.2. Иницирование полимеризации в статической системе

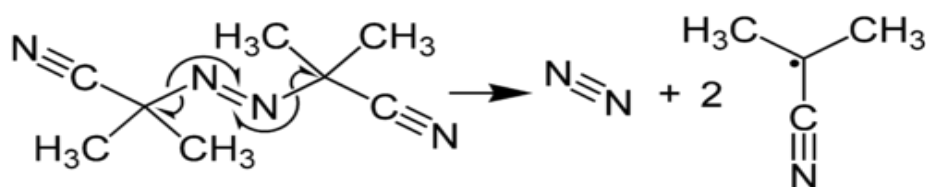
BA – вода динитрилом азоизомасляной кислоты

При иницировании полимеризации безэмульгаторной полимеризации BA в гетерогенной статической системе мономер – вода персульфатом калия, помимо нестабильности синтезированных латексов, существуют ряд других проблем. Поверхности синтезированных латексных частиц несут отрицательный заряд, что сужает область их применения. Помимо этого, в процессе полимеризации, из-за взаимодействия сульфат ион – радикалов с молекулами воды, рН водной фазы не остается постоянным, что сильно затрудняет проведение процесса формирования латексных частиц в стационарном режиме.

Для решения указанных проблем мы обратили внимание на то обстоятельство, что генерация дисперсных частиц в гетерогенной системе мономер – вода протекает в пограничном слое водной фазы и инициирование полимеризации в этой зоне водной фазы можно осуществить с помощью диффузии в систему плохо растворимых в воде инициаторов неионной природы.

В качестве такого инициатора был выбран динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). При выборе ДАК обратили внимание на тот факт, что разложение ДАК на свободные радикалы протекает по мономолекулярному механизму и не зависит от природы растворителя [120].

ДАК при нагревании разлагается на диметилцианметильные радикалы и выделяется азот по следующей схеме:



ДАК очень плохо растворяется в воде, но при диффузионном поступлении в водную фазу, может распадаться на свободные радикалы и инициировать растущие полимерные цепи в разных зонах водной фазы. Для проведения таких экспериментов, диффузию молекул ДАК в водную фазу осуществили, проведя полимеризацию в трехфазных системах мономер – вода – порошок ДАК и мономер – вода – раствор ДАК. В качестве растворителя был выбран метанол.

2.2.1. Полимеризация в системе ВА – вода – порошок ДАК

Полимеризация в трехфазной системе ВА – вода – порошок ДАК проводилась в U – образных термостатированных пробирках, в которых на водную фазу с одной стороны наслаивался ВА, а с другой – порошок ДАК. Полимеризационная установка представлена на рис. 2.19.

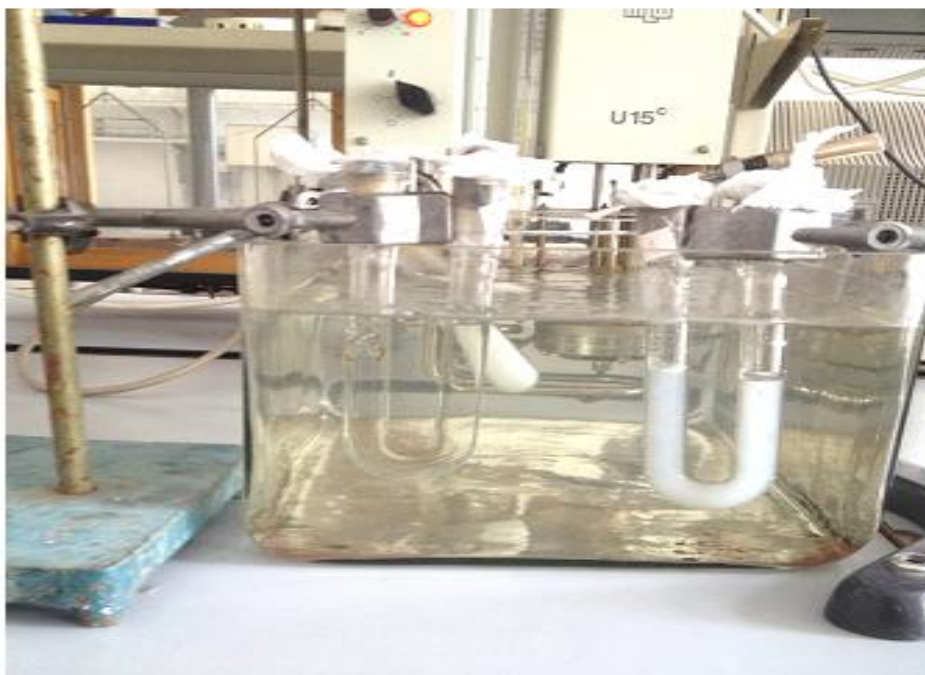


Рис. 2.19. U – образные термостатированные пробирки в полимеризационной установке статической полимеризации.

Опыты проводились при температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Появление дисперсных частиц в системе фиксировалось спектрофотометрическим измерением мутности водной фазы.

В пробирках высота водной фазы составляла 10 см. В разные промежутки времени из разных зон водной фазы брались пробы и измерялась оптическая плотность среды.

Изменение оптической плотности зафиксировалось после 8 ч наблюдения. Незначительное помутнение в системе появилось после 9 ч наблюдения. Мутность появилась на границе раздела фаз ВА – вода. Схематическая картина помутнения в системе приводится на рис. 2.20.

Помимо помутнения водной фазы, наблюдалось погружение вглубь воды фрагментов ДАК со стороны границы раздела фаз порошок ДАК – вода. Фрагменты ДАК постепенно погружались в воду и осаждались на дне пробирки.

Погружение фрагментов ДАК свидетельствовало о том, что молекулы ВА, достигая границы раздела фаз ДАК – вода, полимеризуются на поверхности порошка ДАК и когда плотность массы отдельных частей порошка покрытых полимером начинает

превышать плотность водной фазы, фрагменты начинают погружаться в воду. В дальнейшем, наблюдалось медленное помутнение всего объема водной фазы (рис. 2.21).

Из полученных результатов следует, что как при иницировании полимеризации персульфатом калия, так и при иницировании ДАК, в системе мономер – вода процессы микроэмульгирования мономера в воде протекает на границе раздела фаз и при интенсификации диффузионных процессов можно синтезировать латексы, содержащие на своей поверхности ацетатные группы и осколки молекул масло-растворимых инициаторов.

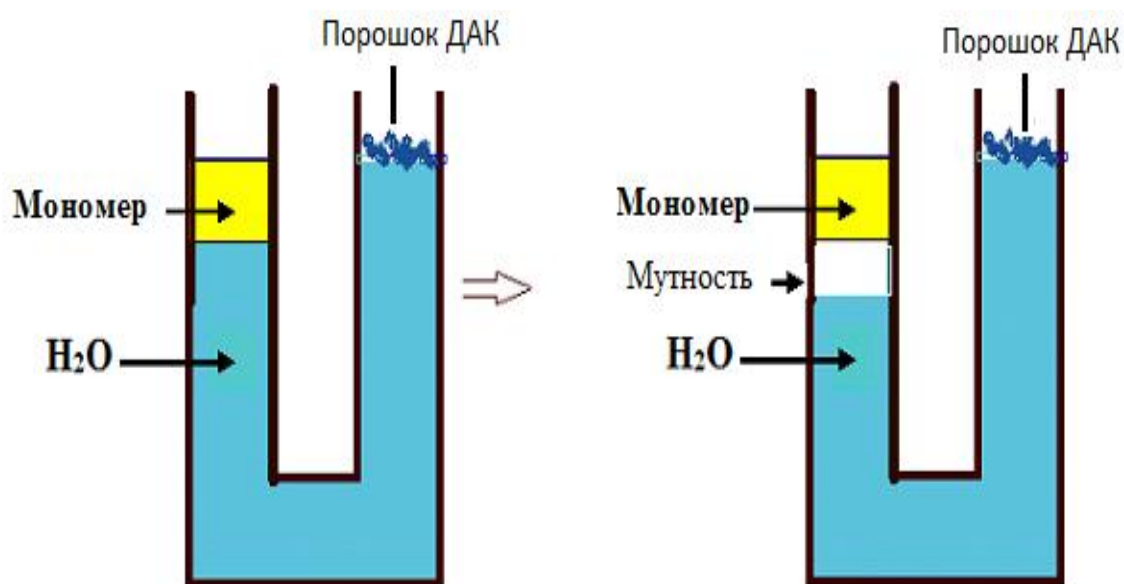


Рис. 2.20. Топологическая схема помутнения водной фазы в трехфазной системе мономер – вода – порошок ДАК.

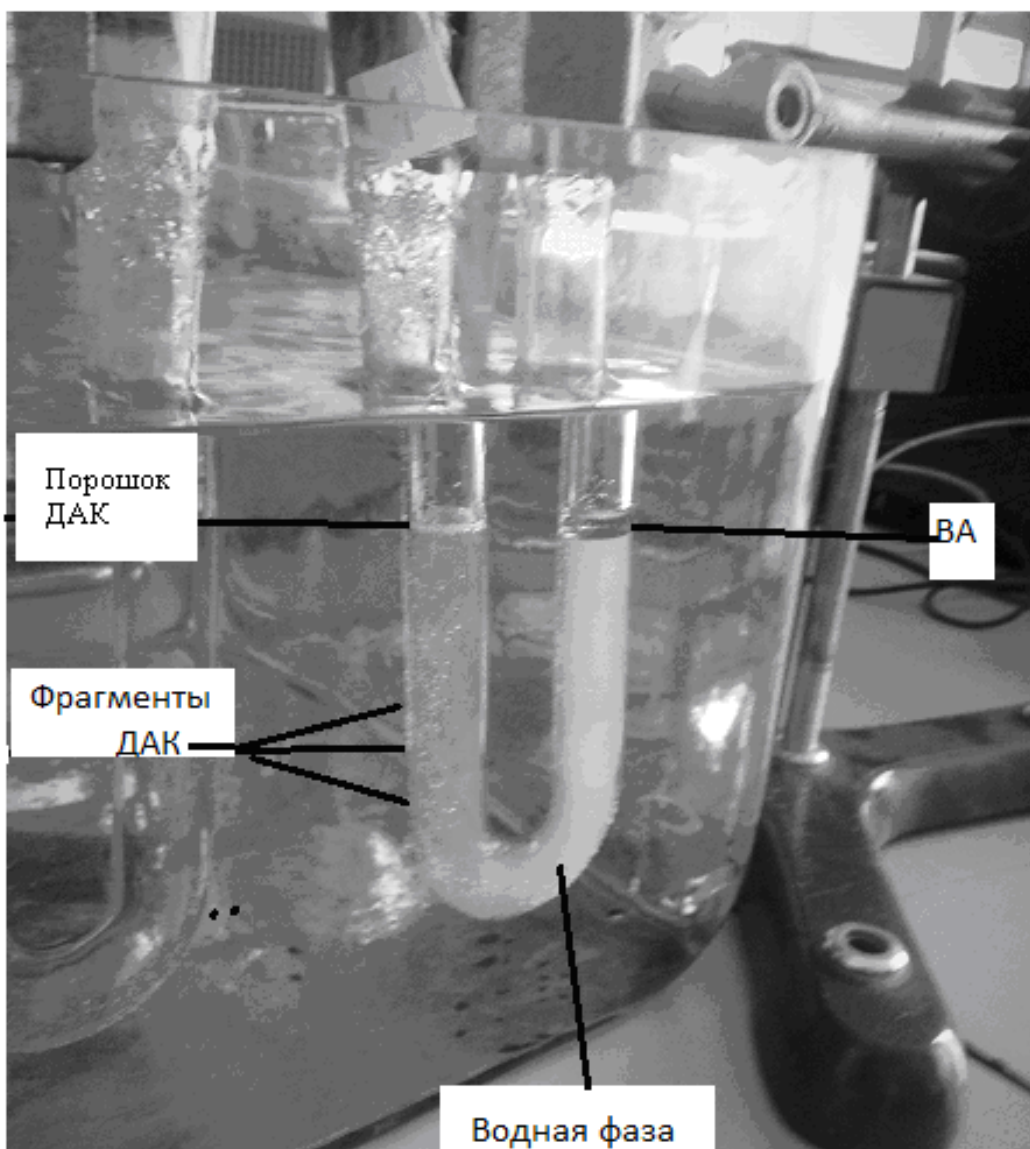


Рис. 2.21. Появление мутности и фрагментов ДАК в водной фазе.

2.2.2. Полимеризация в системе ВА – вода – раствор ДАК в спирте

Как уже было сказано, при полимеризации ВА в статической системе мономер – вода, из – за большой вероятности полимеризации в водной фазе коллоидное состояние системы во многом будет зависеть от степени полимеризации ВА в воде. Возможность регулирования длины полимерных молекул в воде вытекает из кинетических уравнений радикальной полимеризации ВА в растворе:

$$W_i = K_i I \quad 2.9$$

– скорость распада инициатора,

$$W = K_p M n \quad 2.10$$

– скорость роста полимерных цепей (скорость полимеризации),

$$W_o = K_o n^2 \quad 2.11$$

– скорость квадратичного обрыва цепей.

В этих уравнениях M , I и n – соответственно концентрации мономера, инициатора и растущих активных центров в водной фазе

Концентрация растущих цепей определяется из условия стационарности цепных радикальных процессов соотношением:

$$W_i = W_o \quad 2.12$$

Подставляя значения W_i и W_o в уравнение 2.12 для n получим

$$n = (K_i I / K_o)^{0.5} \quad 2.13$$

Длина полимерных цепей определяется соотношением скоростей роста и обрыва кинетических цепей:

$$P = W / W_o \text{ или } P = W / W_i \quad 2.14$$

Подставляя значения скоростей в уравнение 2.14 получим:

$$P = K_p M / K_o n \text{ или } K_p M / (K_i I / K_o)^{0.5} \quad 2.15$$

Из уравнения 2.15 следует, что для уменьшения длины полимерных цепей, необходимо резко увеличить концентрацию активных центров полимеризации, то есть концентрацию инициатора в системе. Для достижения этой цели ДАК вводили в систему, предварительно растворив в спирте.

Исследования проводились в U – образных пробирках. На воду с одной стороны наслаивался ВА, а с другой стороны – насыщенный раствор ДАК в метаноле.

Составы фаз:

ВА – 5 мл; водная фаза – вода – 20 мл; насыщенный раствор ДАК в метаноле – 5 мл.

В такой системе, инициирование мономерных и растущих радикалов в водной фазе протекают в диффузионном режиме и для зарождения ПМЧ необходимо время, чтобы молекулы ДАК достигли до границы раздела фаз мономер – вода. Очевидно, что за это время в водной фазе будут протекать реакции распада ДАК и реакции первичных радикалов с молекулами воды и ВА. В этой очень сложной ситуации возможны также реакции передачи цепи на молекулы воды и увеличение вероятности образования олигомеров ВА с ОН концевыми группами.

За процессами полимеризации и образования дисперсных частиц следили измерением мутности и вязкости водной фазы. Долгое время (более 24 ч) помутнения водной фазы не наблюдалось. Вязкость водной фазы оценивалась измерением времени истечения раствора в вискозиметре Уббелодде (пробы были взяты из верхней зоны водной фазы со стороны ВА – вода). Результаты измерений приводятся на рис. 2.22. Как видно из рисунка, изменение вязкости во времени существенна и отсутствие мутности в водной фазе свидетельствует о накоплении растворимых поверхностно-активных олигомеров ВА в водной фазе.

Для получения латекса после 24 часового наблюдения, в водную фазу вводился 0.4 % водный раствор ПК.

Раствор ПК вводился в систему со стороны раствора ДАК в спирте. После 30 мин от начала введения в систему ПК, наблюдалось интенсивное помутнение со стороны раствора ДАК в спирте – вода (рис. 2.23). Мутность была неоднородной.

Более густо было со стороны спирта. Это так и должно было быть, так как высокая вязкость и плотность водной фазы не позволяли всплыванию ПМЧ на верхние слои водной фазы.

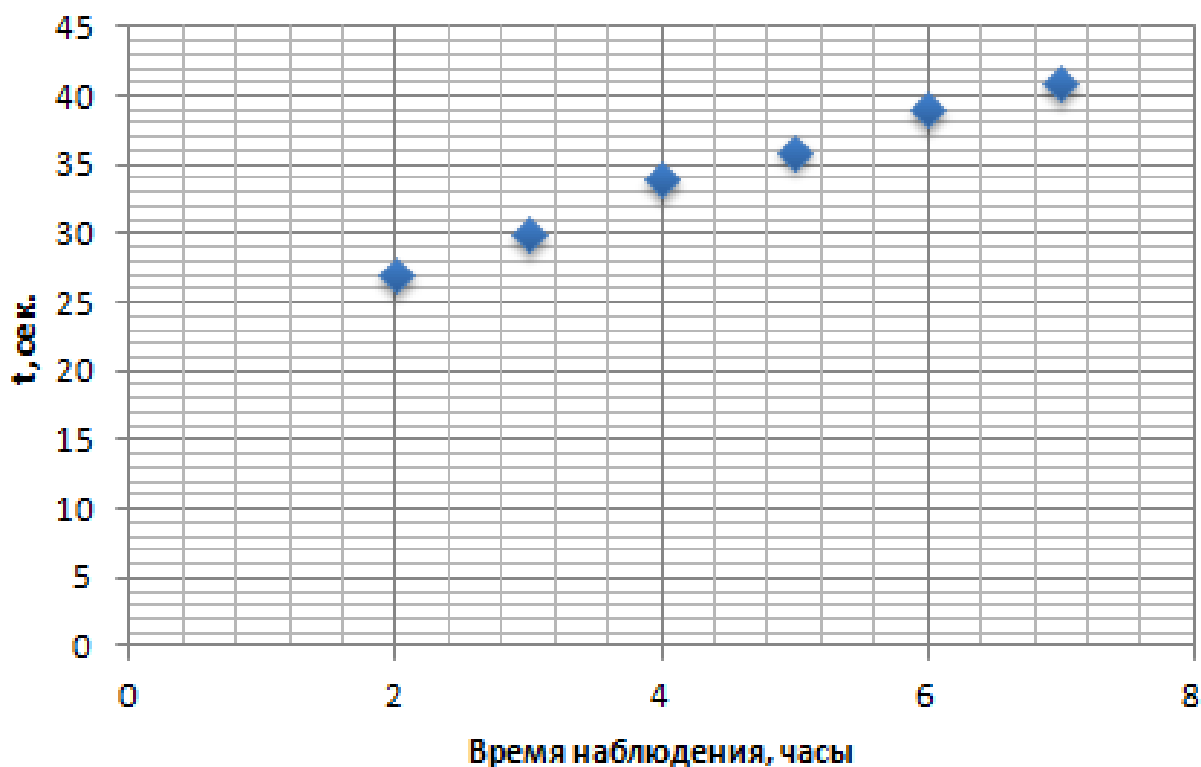


Рис. 2.22. Зависимость вязкости водной фазы от времени термостатирования (наблюдения) системы.

Система: ВА – вода – раствор ДАК в метаноле.

t - время истечения проб водной фазы в вискозиметре Уббелюде.

Плотность водной фазы в ее прозрачной части была определена пикнометрическим методом и была равной 1.035 г/мл. Этот результат свидетельствует о протекании полимеризации ВА в воде в непосредственной близости границы раздела фаз мономер – вода.

Концентрация синтезированного латекса определялась гравиметрическим методом и была равна 1 %.



Рис. 2.23. Помутнение со стороны спирт – вода в системе ВА – вода – (спирт+ДАК), после 30 мин от начала введения в систему ПК.

Исследовались ИК спектры сухих остатков латекса. В ИК спектрах было обнаружено поглощение в области частот 3200 - 3500 см^{-1} , характерное для ОН групп (рис. 2.24). Это свидетельствует о том, что в воде в реакциях образования олигомеров участвуют также молекулы воды.

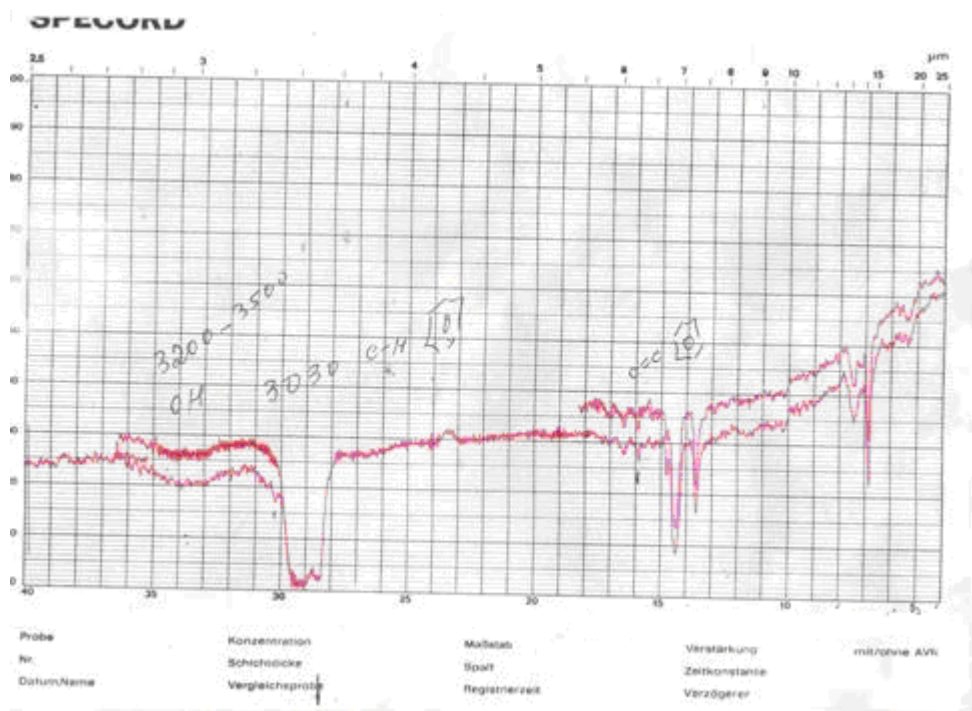


Рис. 2.24. ИК спектр сухого остатка латекса, полученный в системе ВА – вода – раствор ДАК в метаноле с добавлением ПК.

2.2.3. Полимеризация в системе ВА – (вода + раствор ДАК в спирте)

Полученные нами результаты, приведенные в предыдущих разделах, показали возможность синтеза безэмульгаторного ПВА латексов, при иницировании полимеризации путем диффузионного поступления ДАК в водную фазу. Для доведения до минимума времени достижения молекул ДАК к границе раздела фаз мономер – вода,

полимеризация проводилась в двухфазной системе ВА – смесь воды и насыщенного раствора ДАК в спирте.

Полимеризация в системе ВА – (вода + раствор ДАК в спирте) исследовалась в термостатированных круглодонных колбах. В такой системе имелась возможность исследовать формальную кинетику образования латексных частиц. Для установления влияния концентрации мономера на кинетику полимеризации и фазообразования проводились две серии опытов. В первой серии опытов концентрация мономера в водной фазе в начале полимеризации, была равна нулю. Во второй серии опытов вода первоначально была насыщена мономером.

В термостатированных колбах на водную фазу осторожно наслаивался 4 мл винилацетата и система термостатировалась.

Состав водной фазы: насыщенный раствор ДАК в метаноле – 10 мл, вода-40 мл.

В обеих сериях опытов примерно одновременно наблюдалось интенсивное помутнение всего объема водной фазы. Измерения индукционных периодов помутнения водных фаз для обеих систем дали одинаковый результат (~ 60) и, по этой причине, другие значения концентрации мономера не исследовались. Фотоснимки полученных латексов, после 12 ч наблюдения, представлены на рис. 2.25 а на рис. 2.26 представлены фотоснимки синтезированных латексов, после 10 дневного старения. Как видно из рис. 2.26 латексы, после хранения, по своим внешним видам, резко отличаются друг от друга. Латексы первой серии были не стабильны и после недолгого хранения полимер полностью отделялся от среды. Латексы же полученные без предварительного растворения ВА в водной фазе были намного стабильнее. Такое резкое отличие коллоидных свойств латексов, очевидно, связано с разностью вероятностей протекания радикальных реакции в объеме водной фазы

В обеих системах концентрация конечного латекса была равной 2 %.

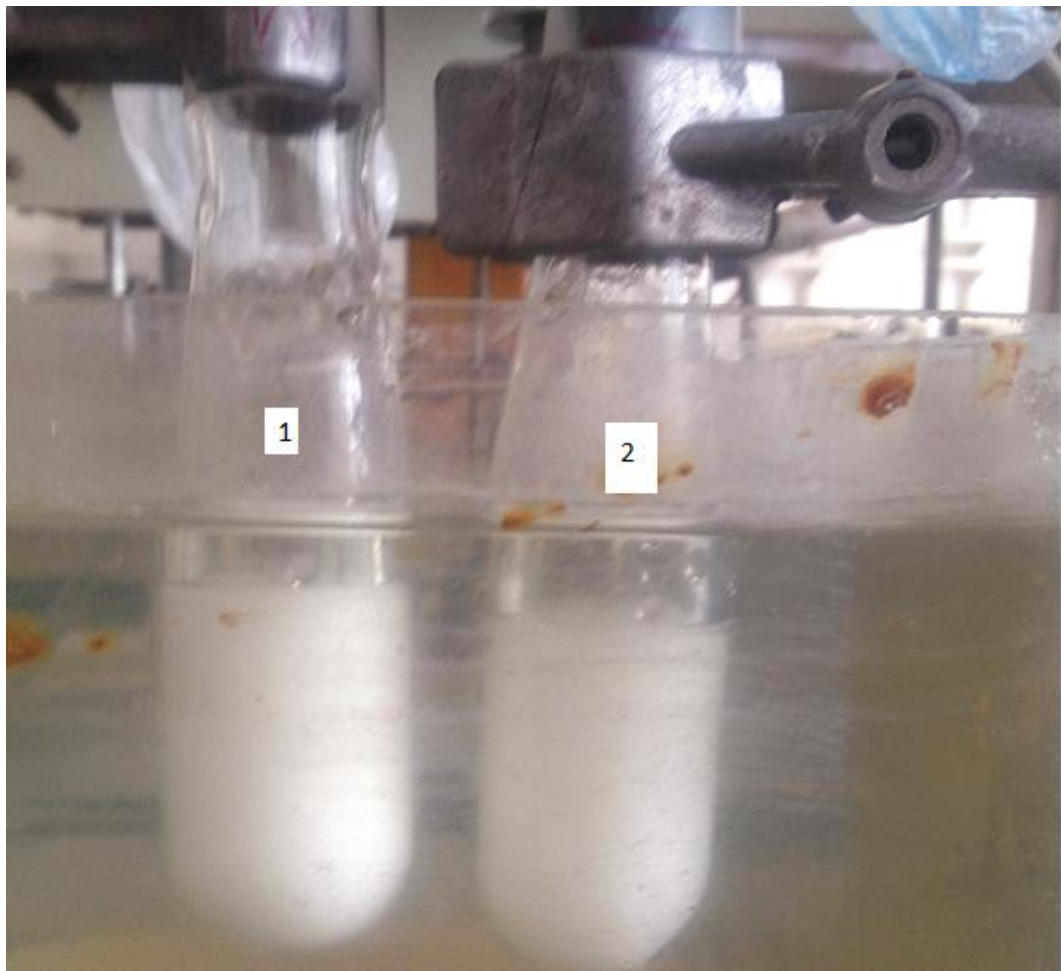


Рис. 2.25. Латексы, полученные при полимеризации ВА в системе мономер – водная фаза (раствор ДАК в спирте и в воде): 1 – водная фаза в начале полимеризации была насыщена мономером; 2 – мономер в водной фазе в начале полимеризации отсутствовал.



Рис. 2.26. Латексы, полученные при полимеризации ВА в системе мономер – раствор ДАК в спирте и в воде, после 10 дневного хранения:
1 – водная фаза в начале полимеризации была насыщена мономером;
2 – мономер в водной фазе в начале полимеризации отсутствовал.

Из полученных результатов следует, что при разработке конкретных рецептов полимеризации в статической системе, в водной фазе предварительное растворение ВА нецелесообразно, а ДАК нужно вводить в водную фазу в начале полимеризации, в виде раствора в спирте. Такое заключение подтвердилось расчетом ГЛБ олигомеров ВА с одним и двумя концевыми гидроксильными группами, которые образуются в результате реакции рекомбинации, диспропорционирования и передачи цепи на молекулы воды растущих радикалов ВА. Расчетные данные приведены в табл. 2.2.

Расчет ГЛБ проводился по известной формуле Девиса, приведенной в первой главе (1.10):

$$\text{ГЛБ} = 7 + nA - mB$$

где А и В числа, характеризующие гидрофильность полярных и гидрофобность алкильных групп молекулы ВА соответственно, n и m равны числам полярных и неполярных групп молекулы.

В работе [70] приводятся экспериментально определенные значения А и В для разных групп органических дифильных молекул. Из этих данных следует, что в молекуле ВА для (-O-), (-ОН) и (-C=O) групп А соответственно равен 1,3, 1,9 и 0,3 а для CH_3 -, $-\text{CH}_2$ - и $-\text{C}=\text{}$ групп $B = - 0.475$. Подставляя эти значения в формулу Девиса для ГЛБ олигомеров ВА с одной и двумя гидроксильными концевыми группами получим:

$$\text{ГЛБ} = 7 + 1.9 + n (1.6) + n (-1.9) = 8.9 + n (-0.3)$$

$$\text{ГЛБ} = 7 + 3.8 + n (1.6) + n (-1.9) = 10.8 + n (-0.3)$$

Таблица 2.2

Зависимость ГЛБ олигомеров ВА с гидроксильными концевыми группами от числа мономерных звеньев (n)

n	$\text{ГЛБ} = 8.9 + n (-0.3)$	$\text{ГЛБ} = 10.8 + n (-0.3)$
1	8.6	10.5
4	7.7	9.6
10	5.9	7.8
15	4.4	6.3
20	2.9	4.8

Согласно данным табл. 1.1, приведенной в литературном обзоре, поверхностноактивные вещества могут обладать стабилизирующими свойствами при значениях ГЛБ в пределах 5 – 20. Расчетные значения ГЛБ олигомеров приведенные в табл. 2.2. показывают, что в статической системе ВА – вода, при иницировании полимеризации маслорастворимым инициатором, стабильные безэмульгаторные латексы можно получить при большой вероятности протекания реакции квадратичного обрыва первичных мономерных радикалов и реакций передачи цепи на молекулы других компонентов водной фазы. Из полученных экспериментальных данных следует,

что такие условия по всей вероятности достигаются в системах, в которых водная фаза первоначально не содержит молекулы мономера.

2.2.4. Оптимизация концентрации ДАК

Для оптимизации концентрации ДАК, опыты проводились в U образных колбах, при диффузионном поступлении в водную фазу раствора ДАК в спирте. Измерялся индукционный период помутнения водной фазы в зависимости от концентрации ДАК в спирте. Концентрация ДАК в спирте изменялся путем разбавления насыщенного раствора. Индукционный период определялся путем измерения оптической плотности водной фазы в процессе полимеризации. Полученные результаты измерения приведены на рис. 2.27.

Как видно из рисунка при двукратном разбавлении раствора изменение в кинетике помутнения водной фазы было несущественно.

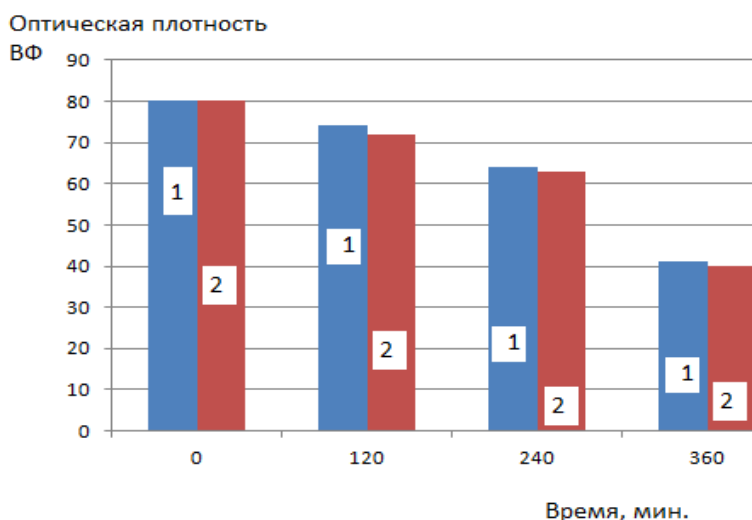


Рис. 2.27. Зависимость скорости помутнения водной фазы от концентрации ДАК в спирте: 1 – двукратно разбавленный насыщенный раствор ДАК; 2 – насыщенный раствор ДАК в спирте.

Рецепт полимеризационной системы: диаметр пробирок 10 мм; объем водной фазы 20 мл; объем мономера 2 мл; объем раствора ДАК 5 мл; температура полимеризации 65 °С.

Из полученного результата измерения оптической плотности трудно судить о

порядке зависимости процессов фазообразования от концентрации ДАК, так как основной причиной помутнения водной фазы, повидимому, является диффузионное поступление и растворение спирта в воде. Для выяснения этого вопроса, определили скорость диффузии спирта в водную фазу путем измерения показателя преломления света среды. Результаты измерения этого параметра водной фазы во времени приведены на рис. 2. 28.

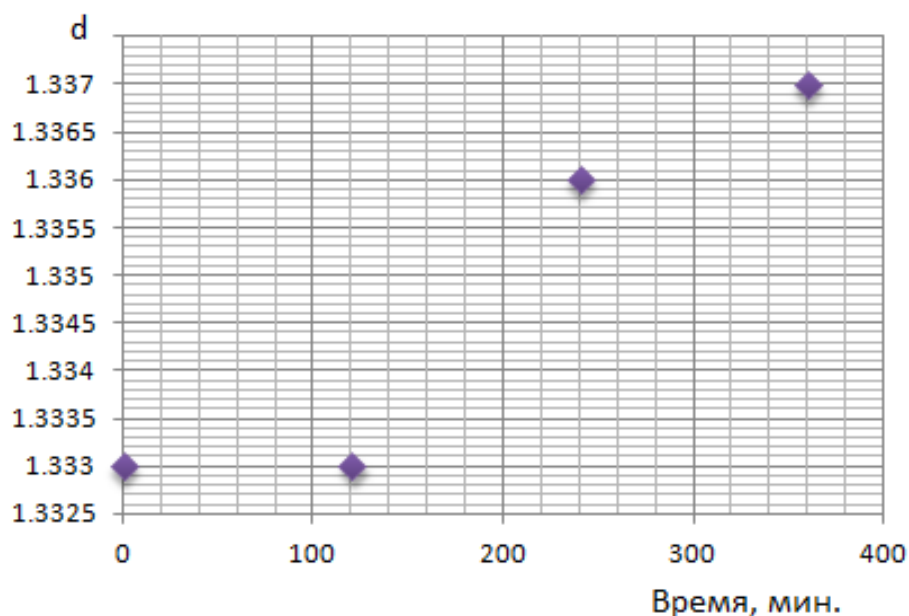


Рис. 2.28. Изменение показателя преломления света (d) во времени, в средней части водной фазы, после наслоения на водную фазу раствора ДАК в спирте.

Пробы для измерения брались из средней части водной фазы: Как видно из рисунка, диффузия довольно медленно меняет состав водной фазы.

Сопоставляя данные рис. 2.27 и рис. 2.28 можно заключить, что основную роль в процессе помутнения водной фазы принадлежит процессам диспергирования, протекающих на границе раздела фаз мономер – вода.

В исследуемых нами системах, помимо полимеризационных процессов, протекающих на границе раздела фаз мономер – вода, имелась вероятность диффузии молекул ДАК в объем мономерной фазы и полимеризация ВА в массе. Для выяснения вклада этого процесса на процессы образования дисперсных частиц в водной фазе, исследовалась изменение плотности разных зон водной фазы статической системы

мономер – вода в процессе полимеризации, когда ДАК вводился в мономерную фазу. После 3 ч термостатирования системы (ВА + ДАК) – вода, мономерная фаза превратился во вязкий раствор полимера в своем мономере, а изменения оптической плотности в водной фазе не наблюдалось.

Обобщая результаты кинетических и топологических исследований полимеризации в статической системе ВА – вода, инициированной ДАК, можно сделать заключение, что для дальнейшей разработки рецептов, более удобна система ВА – вода, в которой ДАК первоначально введен в водную фазу и высота водной фазы доведена до минимума.

Полученные рецепты, приведенные в отдельных разделах этой главы могут быть легко завершены при определении размеров латексных частиц и после установления времени завершения процесса термостатирования системы. Это время не связано с конверсией мономера и будет определяться при решении конкретных задач, эмпирическим методом подбора условия полимеризации.

Для разработки технологических рецептов синтеза латексов в статических условиях, помимо установления времени завершения процесса, важно также установление зависимости скорости образования дисперсных частиц от начальных условий полимеризации, в частности от pH водной фазы. Во всех исследованных выше системах значение pH было равно 4.5.

2.2.5. Электрономикроскопические исследования полученных латексов

Размеры частиц синтезированных безэмульгаторных ВДП, определялись электрономикроскопическим методом. Исследовались частицы, полученные рецептами, в которых полимеризация инициировалась динитрилом азоизомасляной кислоты, введенной в водную фазу в виде насыщенного раствора в спирте.

Фотоснимки латексных частиц полученные после 24 ч термостатирования систем и после 10 дневного старения приводятся на рис. 2.29 и 2.30.

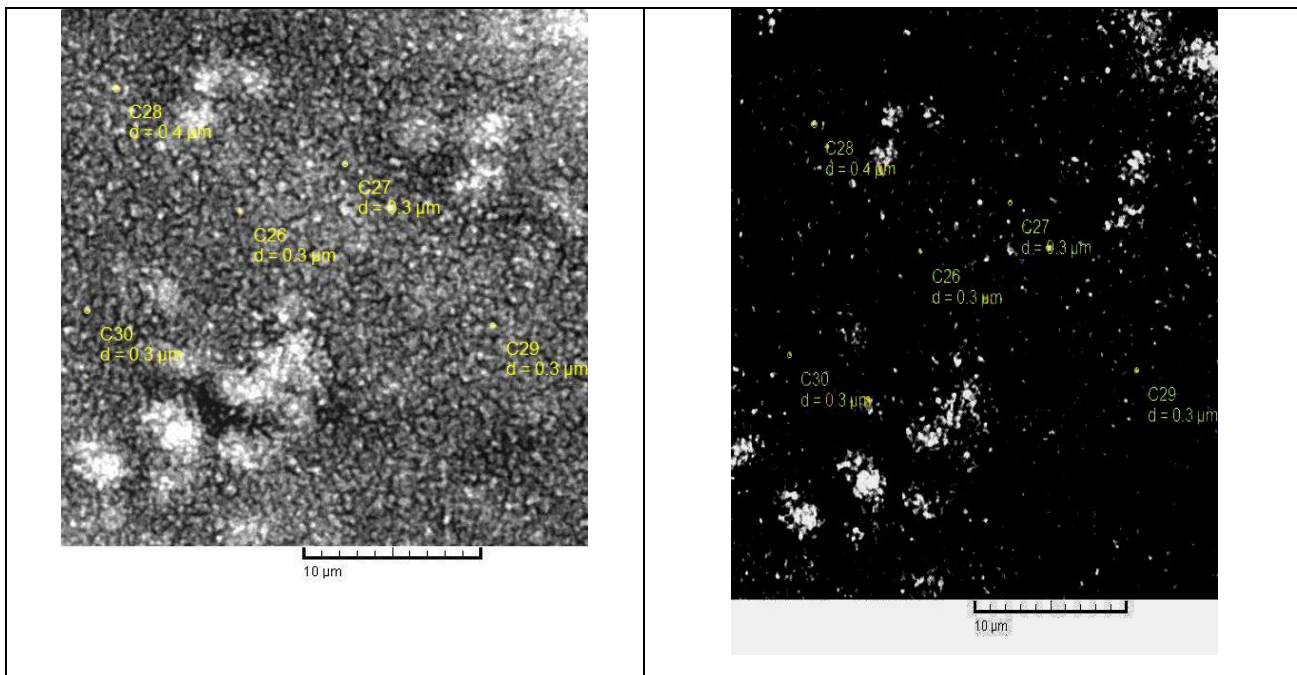


Рис. 2.29. Электронный фотоснимок ПВА латексов.

Система ВА (4 мл) – смесь воды и насыщенного раствора ДАК в метаноле.
Состав водной фазы: насыщенный раствор ДАК в метаноле – 10 мл, вода – 40 мл,
время термостатирования 24 ч, средний размер частиц 300 нм.

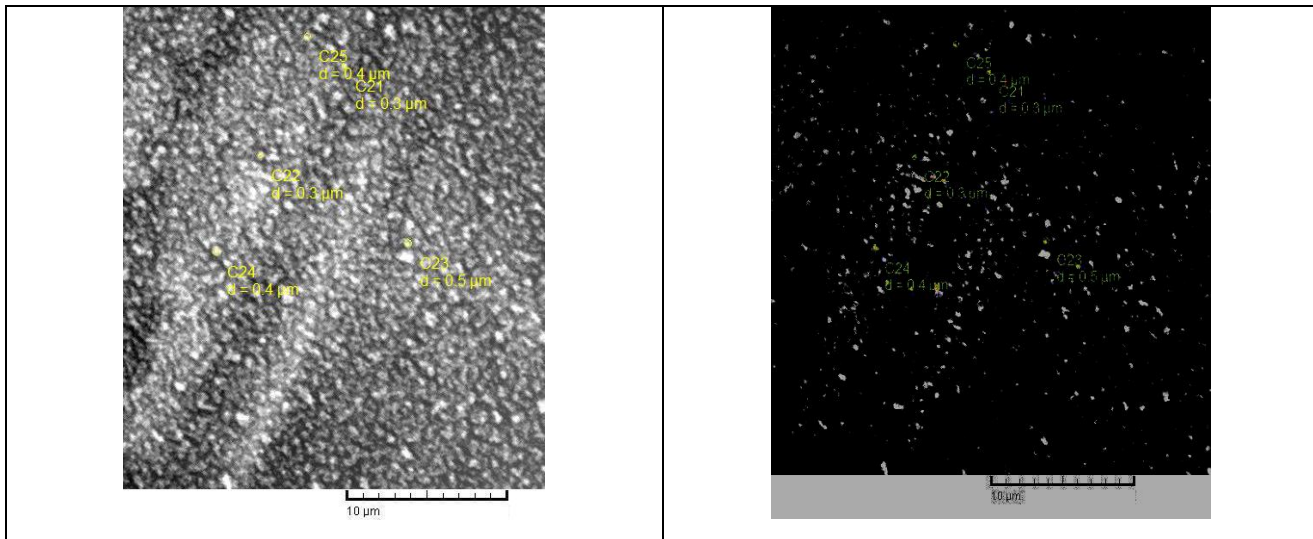


Рис. 2.30. Электронный фотоснимок ПВА латексов.

Система ВА (4 мл) – смесь воды и насыщенного раствора ДАК в метаноле.

Состав водной фазы: насыщенный раствор ДАК в метаноле – 10 мл, вода – 40мл,
после 10 дневного старения, средний размер частиц 400 нм.

Как видно из рисунков размеры и распределение частиц по размерам во времени меняются.

На рис. 2.31 приведен электронный фотоснимок латекса, который синтезирован с применением смеси ДАК и ПК. Как видно из рисунка полученная дисперсия имеет набор частиц в довольно широком интервале диаметра частиц (от 200 до 1000 нм).

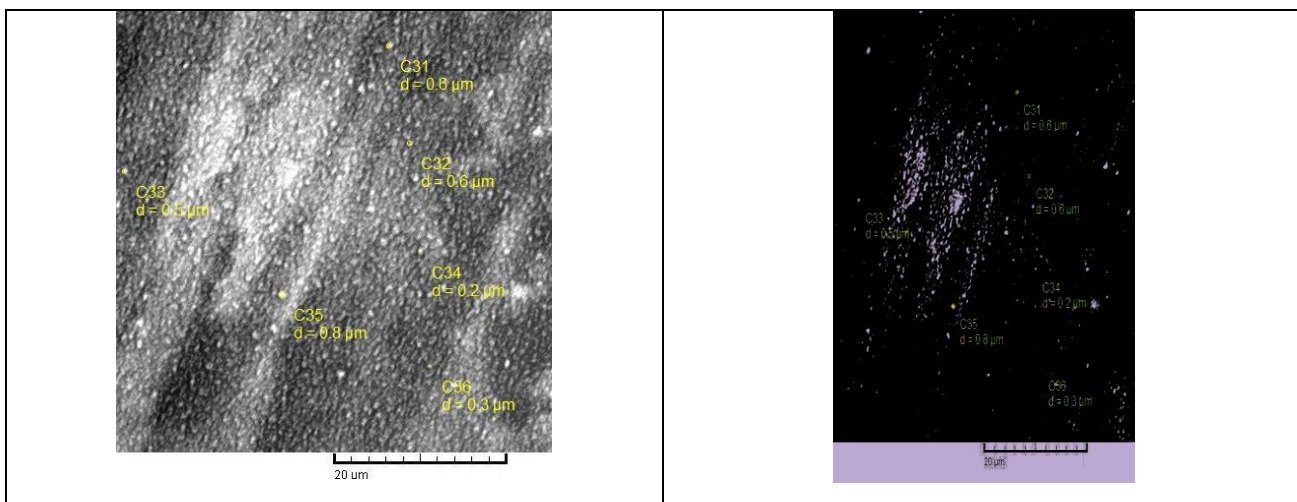


Рис. 2.31. Электронный фотоснимок ПВА латексов.

Сисема ВА – смесь воды, насыщенного раствора ДАК и водного раствора ПК, средний размер частиц 500 нм.

Синтез безэмульгаторных ВДП проверялся на воспроизводимость. Электронномикроскопические фотоснимки представлены на рис 2.32 – 2.35.

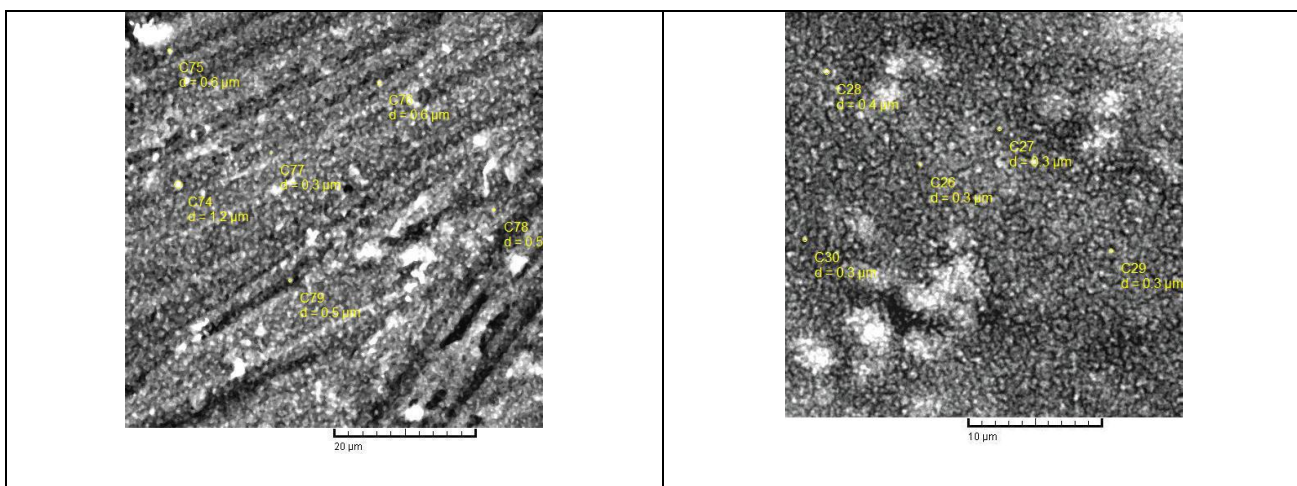


Рис. 2 32. Электронные фотоснимки ПВА латексов, синтезированные в разные дни (проверка воспроизводимости).

Система ВА (4 мл) – смесь воды и насыщенного раствора ДАК в метаноле.
 Состав водной фазы: насыщенный раствор ДАК в метаноле – 10 мл, вода – 40 мл,
 Время термостатирования 24 ч.

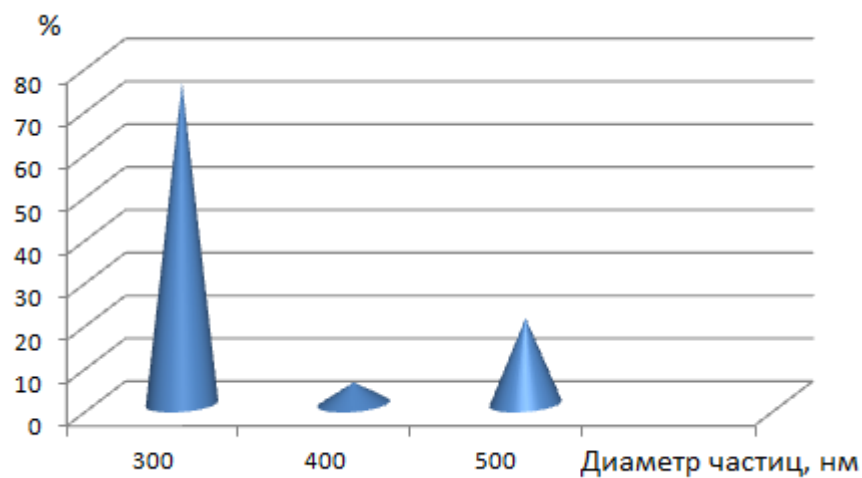
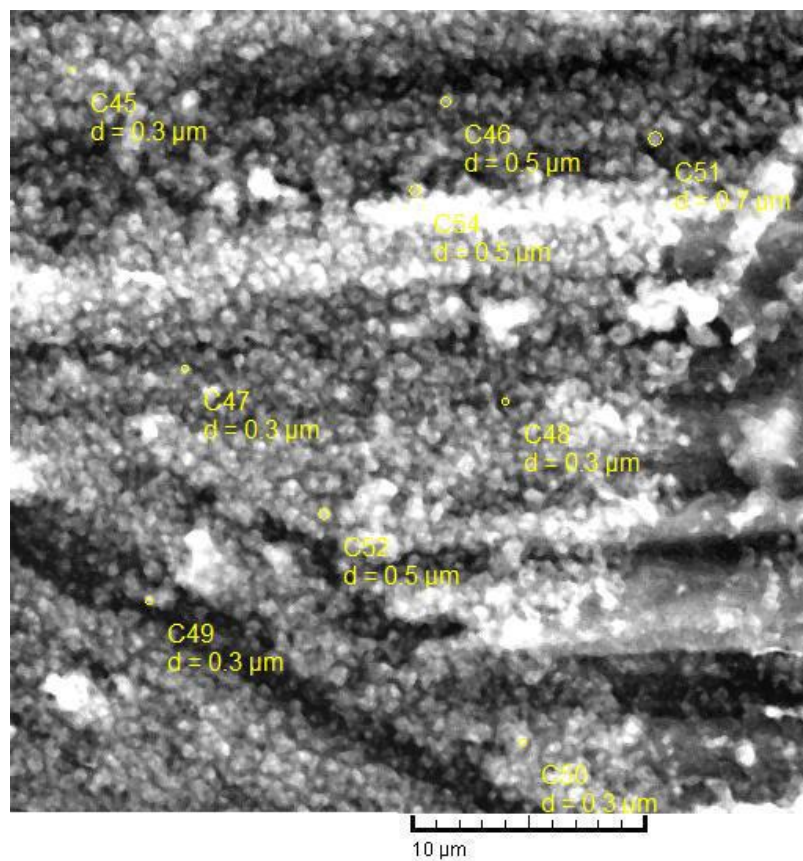


Рис. 2.33. Электронные фотоснимки ПВА латексов и распределение частиц по диаметру после 24 ч термостатирования и разбавления.

Система ВА (4 мл) – смесь воды и насыщенного раствора ДАК в метаноле.

Состав водной фазы: насыщенный раствор ДАК в метаноле – 10 мл, вода – 40 мл.

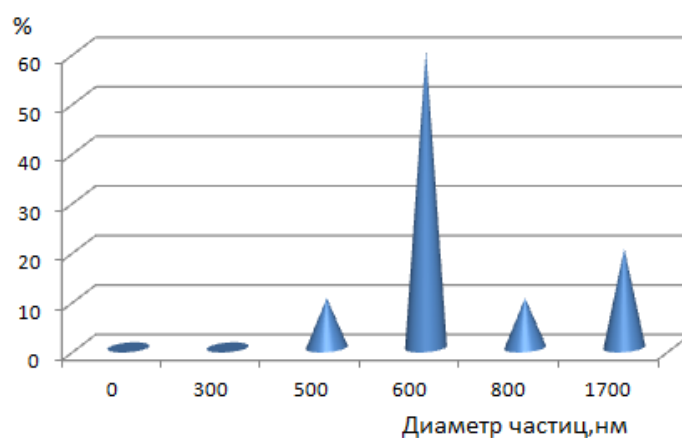
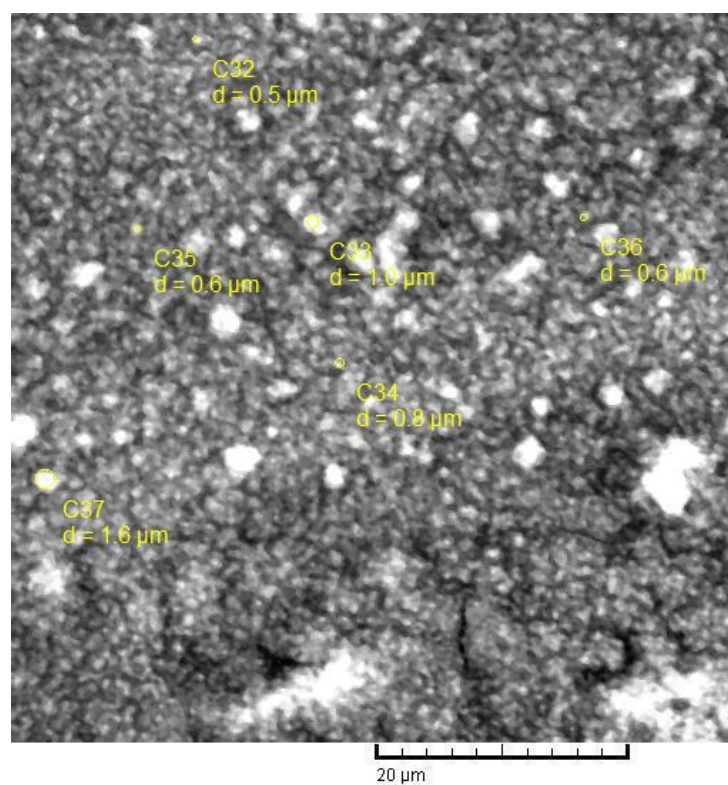


Рис. 2.34. Электронный фотоснимок ПВА латексов и распределение частиц по диаметру.

Система ВА (4 мл) – смесь воды и насыщенного раствора ДАК в метаноле.
 Состав водной фазы: насыщенный раствор ДАК в метаноле – 10 мл, вода – 40 мл,
 после 10 дневного старения и разбавления.

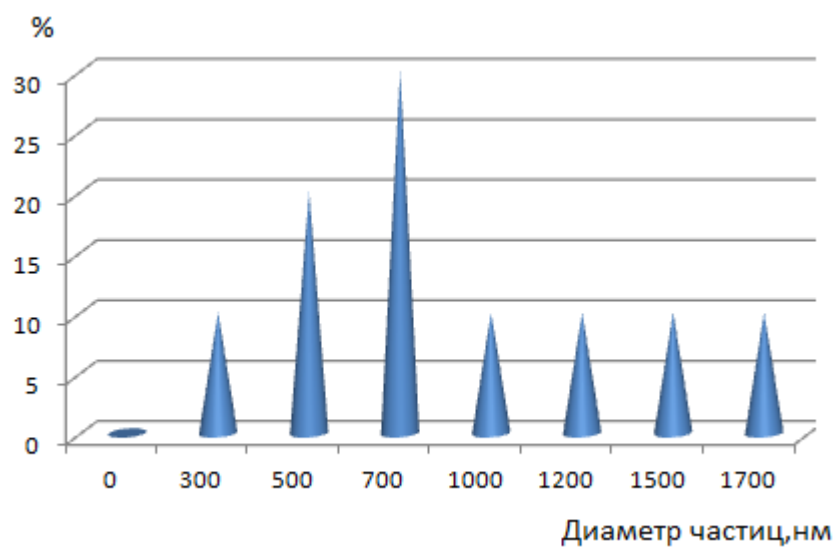
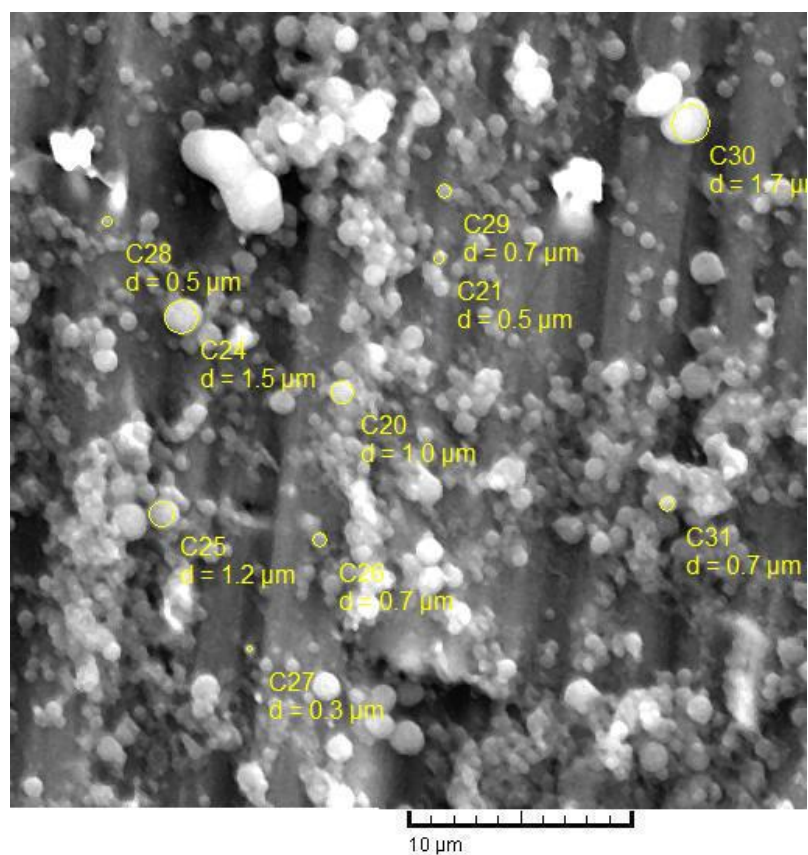


Рис. 2.35. Электронный фотоснимок ПВА латексов и распределение частиц по диаметру. Система ВА (4 мл) – Смесь воды и насыщенного раствора ДАК в метаноле. Состав водной фазы: насыщенный раствор ДАК в метаноле – 10 мл, вода – 40 мл, после 30 дней старения и разбавления.

В этой серии опытов, перед фотографированием, дисперсии разбавлялись, что дало возможность получить более четкие фотографии и определить распределение частиц по размерам.

Из полученных результатов следует, что по разработанным рецептам можно синтезировать разные наборы частиц и применить в различных областях высоких технологии.

Топологический механизм диспергирования мономерной фазы в гетерогенной статической системе ВА – водный раствор персульфата калия выявленный в разделе 2.1, не дает окончательного ответа, относительно механизма зарождения полимерной дисперсной фазы. Низкая стабильность и наличие несферических частиц в электронномикроскопических фотоснимках синтезированных латексов ВА дают возможность предположить, что из – за большой вероятности реакции роста цепи в воде, возможно насыщение водной фазы полимерными молекулами ВА и образование полимерной фазы по механизму фазообразования из растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Измерение pH

Измерения pH проводились на приборе „HANNA instruments HI 2215“. При иницировании полимеризации ВА персульфатом калия pH водной фазы измерялся также по ходу полимеризации. Фотоснимок полимеризационной ячейки и схема подключения прибора к системе представлены на рис. 1 и 2.



Рис. 1. Фотоснимок установки непрерывного измерения pH.

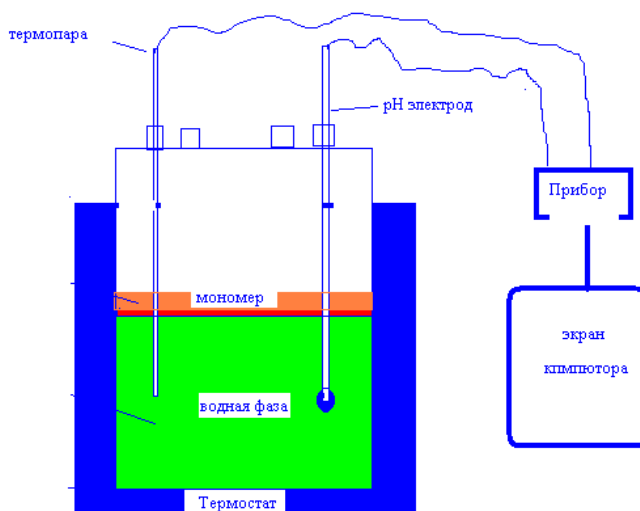


Рис. 2. Схема установки непрерывного измерения pH в статической системе мономер – вода.

2. Электрономикроскопические измерения размеров частиц

Электронные микрофотоснимки получены на электронном микроскопе „Tesla BS-301“ и „Tescan Vega“ в Институте молекулярной биологии НАН РА.

Для исследования частиц латексов с помощью просвечивающего электронного микроскопа „Tesla BS-500“, суспензию латексов наносили на медную сетку с пленкой. Этот же материал после нанесения на металлические подложки и напыления углем для получения электропроводимости в вакуумно-напылительной установке изучали в сканирующих электронных микроскопах „Tesla BS-301“ и „Tescan Vega“. Микрофото-графии сканировали в разрешении 900 пикселей за дюйм и обрабатывали по компьютерным программам «Corel Draw» (версия 11) и «Photoshop» (версия 8). Морфометрические показатели определяли с помощью компьютерной программы «Морфология».

3. Применяемые вещества и другие методы исследования

Стирол – технический продукт дважды обрабатывали 5 % – ным раствором щелочи для освобождения от стабилизатора (гидрохинона), затем промывали водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме.

Винилацетат – использовали после двукратной перегонки.

Вода-дистиллят – Удельная электропроводность: $\rho_{25} = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Персульфат калия – Применяли продукт марки "ЧДА", содержащий 99.5 % основного вещества, после перекристаллизации.

Метанол – использовали марки "ЧДА".

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) – Технический продукт дважды перекристаллизовывали из метилового спирта и сушили в вакууме.

Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре „СФ-26“.

Центрифугирование латексов проводили на настольной центрифуге.

Сухой остаток определен гравиметрическим методом.

ИК спектры исследовались на приборе „Specord UR – 75“.



Рис. 3. Фотоснимок установки для проведения полимеризации в статических условиях.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в гетерогенных системах мономер – вода, независимо от природы мономера и инициатора, диспергирование мономерной фазы протекает под действием реакций полимеризации, протекающих на границе раздела фаз. Такая топология позволила в гетерогенной статической системе винилацетат – вода впервые применить маслорастворимый инициатор, минуя реакции иницирования полимеризации в мономерной фазе.
2. Исследован химизм стабилизации поливинилацетатных латексных частиц в безэмульгаторной статической системе винилацетат – вода. Сделано предположение, что стабильность латексов обусловлена протеканием радикальных реакций передачи и обрыва цепи в водной фазе, приводящих к образованию поверхностноактивных веществ.
3. С помощью электрономикроскопических исследований, определены размеры и распределение по размерам поливинилацетатных латексных частиц. Показано, что оба эти параметра зависят от продолжительности полимеризации в статической системе, что позволяет синтезировать разные наборы безэмульгаторных латексов.
4. Показано, что в гетерогенных статических системах мономер – вода концентрационные градиенты в водной фазе не позволяют поддерживать постоянную скорость формирования латексных частиц. Разработана установка, позволяющая довести до минимума градиент концентрации мономера и обеспечить стационарный режим полимеризации.
5. Разработаны рецепты синтеза безэмульгаторных ПВА латексов в статической системе мономер – вода, которые могут быть использованы для получения иммуно-диагностических препаратов и других веществ медицинского назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прокопов Н. И., Грицкова И. А., Черкасов В. Р., Чалых А.Е. Синтез моодисперсных функциональных полимерных микросфер для иммунодиагностических исследований Успехи химии, 1996, т. 65, N: 3, с. 178-189.
2. Байбуурин В.Б., Волков Ю.П., Коннов Н.П. Нанотехнологические методы в биологии клеток Вопросы прикладной физики. 2000, N: 6, с. 108-109.
3. Грицкова И.А., Прокопов Н.И., Быков В.А. Полимерные микросферы в диагностике. Учебное пособие, М., Научно-исследовательский и учебно-методический Центр БМТ ВИЛАР, 2005, 137 с.
4. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. Наноструктурированные полимерные системы как нанореакторы для формирования наночастиц. Успехи химии, 2004, т. 73, N: 5, с. 542-558.
5. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиы. Успехи химии, 2000, т. 69, N: 5, с. 60-89.
6. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию /перевод с японского Хачояна А.В./ ред. Патрикеева Л.Н./ М., БИНОМ, 2008, 17 с.
7. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы. М., Академия, 2005, 196 с.
8. Мировой прогноз развития нанотехнологий с 2003 по 2050 гг. // Экологический вестник России. 2007, N: 5, с. 3-6.
9. Оганесян А.А., Гукасян А.В., Мацюян С.Г., Бояджян В.Г., Грицкова И.А., Праведников А.Н. Диффузионное растворение и полимеризация стирола в водном растворе персульфата калия в статических условиях. ДАН СССР, 1985, т. 281, № 5, с. 1145-1147.
10. Оганесян А.А., Григорян Г.К. Влияние природы мономера на механизм зарождения безэмульгаторных латексных частиц в двухфазной системе мономер- вода. Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, N: 4, с. 121-124.
11. Smit W.V., Ewart R.H. Kinetics of the emulsion polymerization. J Chem.Phys., 1948, v. 16, p. 592-599.
12. Harkins W. D. Theory of the mechanism of emulsion polymerization. J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 1428-1448.

13. Harkins W. D. General theory of mechanism of emulsion polymerization. J. Polym. Sci., 1950, v. 5, p. 217 – 251.
14. Bovey F.A., Kolthoff I.M., Medalia A.I., Meehan E. J. Emulsion polymerization, New York, London, 1955, p.165.
15. Medvedev S. S. Emulsion polymerization. Collect. Czech. Chem. Communs., 1957, v. 22, p. 160-190.
16. Медведев С. С. Эмульсионная полимеризация. В кн: Кинетика и механизм образования макромолекул. М., Наука, 1968, с. 5-24.
17. Peter A. Lovell, Mohamed S. El-Aasser. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, ISBN: Hardcover, 1997, p. 218.
18. Оганесян А.А., Григорян Г. К., Мурадян Г. М. К механизму зарождения дисперсной фазы в мицеллярной стадии эмульсионной полимеризации. Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, N: 3, с. 130-133.
19. Oganessian A. A., Khaddazh M., Grigoryan N. G., Grigoryan G. K., Zhuravleva O. A. Topology of formation of latexes in heterogeneous static monomer-water system. 4th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials. Batumi, 2015, p. 96.
20. Ugelstad J., Hansen F. K. Kinetics and mechanism of emulsion polymerization. Rubber Chem. and Technol., 1976, v. 49, N: 3, p. 536-609.
21. Povluchenko V. E., Evanchov S. S. The kinetic features of emulsion polymerization. Acta Polym., 1983, v. 34, N: 9, p. 521-532.
22. Gardon J. L. Emulsion polymerization. In: New York, Polym. process., 1977, p. 143-197.
23. Оганесян А.А., Григорян Г. К., Григорян Н.Г. // Физическая химия эмульсионной полимеризации. // Сборник трудов “Некоторые успехи органической и фармацевтической химии”, Ереван НАН РА, выпуск 2, 2015, с. 333 – 346.
24. O’Toole J. T. Kinetics of emulsion polymerization. J. Appl. Polym. Sci., 1965, v. 9, p. 1291-1297.
25. Stockmeyer W. Note on the kinetics of emulsion polymerization. J. Polym. Sci., 1957, v. 24, p. 314-317.

26. Smith W. V. Chain initiation in styrene emulsion polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, v. 70, p. 3695-3702.
27. Smith W. V. Chain initiation in styrene emulsion polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, v. 71, p. 4077-4082.
28. Morton M., Salatiello P.P., Landfield H. Absolute propagation rates in emulsion polymerization. *J. Polym. Sci.*, 1952, v. 8, p. 279-287.
29. Morton M., Cala J. A., Altier M. W. Emulsion polymerization of chloroprene. I. Mechanism. *J. Polym. Sci.*, 1956, v. 19, p. 547-562.
30. Van der Hoff B. M. The mechanism of emulsion polymerization of styrene. II. Polymerization in soap solutions below and above the critical micelle concentration and the kinetics of emulsion polymerization. *J. Polym. Sci.*, 1960, v. 44, p. 241-259.
31. Napper D. H., Parts A. G. Polymerization of vinyl acetate in aqueous media. I. The kinetic behavior in the absence of added stabilizing agents. *J. Polym. Sci.*, 1962, v. 61, p. 113-126.
32. Кришан Т., Маргаритова М. Ф., Медведев С. С. Исследование закономерностей эмульсионной полимеризации. I. Полимеризация метилметакрилата. *ВМС*, 1963, N: 5, с. 535-541.
33. Волков В. А., Кулюда Т. В. Влияние неионогенных эмульгаторов на разложение водорастворимого инициатора эмульсионной полимеризации $K_2S_2O_8$. *ВМС*, 1978, 20Б, с. 862-865.
34. Рябова М. С., Саутин С.Н., Смирнов Н.И. Реакции в истинном водном растворе при эмульсионной полимеризации стирола, инициированной персульфатом калия. *ЖПХ*, 1978, N: 51, с. 2056-2064.
35. Fujii S. The effect of conversion on the mechanism of vinyl polymerization. I. Styrene. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1954, v. 27, p. 216-221.
36. Willson E.A., Miller J. R., Rowe E. H. Absorption areas in the soap titration of latex for particle-size measurement. *J. Phys. Coll. Chem.*, 1949, v. 53, p. 357-374.
37. Рябова М. С., Саутин С. Н., Смирнов Н. И. Число частиц в ходе эмульсионной полимеризации стирола, инициированной маслорастворимым инициатором. *ЖПХ*, 1975, N: 48, с. 1577-1582.

38. Williams D.J., Gramico M. R. Application of continuously uniform latexes to kinetic studies of "ideal" emulsion polymerization. *J. Polym. Sci.*, 1969, v. 27, p. 139-148.
39. Иванчев С. С., Павлюченко В.Н., Рожкова Д. А. Полимеризация стирола в эмульсии, стабилизированной поверхностно-активными веществами типа алкамонов. *ВМС*, 1974, т. 16, с. 835-838.
40. Иванчев С.С., Павлюченко В.Н., Рожкова Д. А. Поверхностноактивные вещества типа алкамонов как компоненты окислительно-восстановительных иницирующих систем в эмульсионной полимеризации стирола. *ДАН СССР*, 1973, т. 211, N: 4, с. 885-888.
41. Рожкова Д. А., Павлюченко В.Н., Иванчев С.С. Изучение разложения гидроперекиси кумола в водных растворах алкамонов. *Кинетика и катализ*, 1975, т. 14, с. 814.
42. Fitch R. M., Ross B., Tsai C. H. Homogeneous nucleation of polymer colloids : prediction of the absolute number of particles. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1970, v. II, N: 2, p. 807-810.
43. Fitch R. M., Tsai C. H. Homogeneous nucleation of polymer colloids: the role of soluble oligomeric radicals. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1970, v. II, N: 2, p. 811-816.
44. Dunn A. S., Taylor P.A. Polymerization of vinyl acetate in aqueous solution initiated by potassium persulfate at 60 °C. *J. Macromol. Chem.*, 1965, v. 83, p. 207-219.
45. Fitch R. M., Tsai Ch.H. Polymer colloids: particle formation in nonmicellar systems. *J. Polym. Sci.*, 1970, v. 8, N: 10, p. 703-710.
46. Fitch R. M. Latex particle nucleation and growth. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1980, v. 21, N: 2, p. 286.
47. Hansen F. K., Ugelstad J. Particle nucleation in emulsion polymerization. I. Theory for homogeneous nucleation. *J. Polym. Sci., Polym.Chem.Ed.*, 1978, v. 16, N: 8, p. 1953-1979.
48. Хамский Е. В. Кристаллизация из растворов. Л., Наука, 1967, 150 с.
49. Чернов А. А., Гивартизов Е. И., Багдасаров Х. С., Кузнецов В. А., Демянец Л. Н., Лобачев А. Н. Современная кристаллография. Образование кристаллов. М., Наука, 1980. т. 3, 408 с.

50. Peppard B. Particle nucleation phenomena in emulsion polymerization of polystyrene. University Microfilms, Ann. Arbor, 1974. p. 67.
51. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии. М., Химия, 1980, 294 с.
52. Goodal A. R., Wilkinson M. C., Hearn J. Formation of anomalous particles during the emulsifier-free polymerization of styrene. J. Colloid Interface Sci., 1975, v. 53, p. 327.
53. Cox R.A., Wilkinson M.C., Greasey J.M. Study of the anomalous particles formed during the surfactant-free emulsion polymerization of styrene. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1977, v. 15, p. 2311.
54. Goodall A.R., Wilkinson M.C., Hearn J. Mechanism of emulsion polymerization of styrene in scap-free systeme. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1977, v. 15, p. 2193.
55. Dunn A.S., Taylor P. A. Polymerization of vinyl acetate in aqueous solution initiated by potassium persulfate at 60 °C. J. Macromol. Chem., 1965, v. 83, p. 207-219.
56. Napper D. H., Alexander A. E. Polymerization of vinyl acetate in aqueous media. II. Kinetic behavior in the presence of low concentrations of added soaps. J. Polym. Sci., 1962, v. 61, p. 127-133.
57. Alexander A. E. Some studies in heterogeneous polymerization. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1966, v. 49, p. 187-193.
58. Okamura S., Motoyama T. Polymerization of vinyl acetate. J. Polym. Sci., 1962, v. 58, p. 221-227.
59. Полимеризация виниловых мономеров. / Под ред. Д. Хема. М., Химия, 1973, 312 с.
60. Roe Ch. P. Surface chemistry aspects emulsion polymerization. Ind. Eng. Chem., 1968, v. 22, p. 160-190.
61. Оганесян А. А. Дисс. “Радикальная полимеризация и фазообразование в гетерогенной системе мономер – вода“ доктора хим. наук. Москва, МИТХТ, 1986, 201 с.
62. Munro D., Goodall A.R., Wilkinson M. C., Randle K. J., Hearn J. Study of particle nucleation, flocculation and growth in the emulsifier-free polymerization of styrene in

- water by total intensity light scattering and photon correlation spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.*, 1979, v. 68, N: 1, p. 1-13.
63. Goodall A. R., Randle K. J., Wilkinson M.C. A study of the emulsifier – free polymerization of styrene by laser light-scattering techniques. *J. Colloid Interface Sci.*, 1980, v. 75, N: 2, p. 493-511.
64. Oganesyanyan A. A., Khaddazh M., Gritskova I. A. and Gubin S. P. Polymerization in the Static Heterogeneous System Styrene–Water in the Presence of Methanol Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2013, v. 47, N: 5, p. 600–603.
65. Hovhannisyan A. A., Khaddazh M., Grigoryan G.K., Grigoryan N.G. On the Mechanism of Latex Particles Formation in Polymerization in Heterogeneous Monomer - Water System. *J. Chem. Chem. Eng., USA*, 2015, v. 9, N: 5, p. 363-368.
66. Шархатунян Р.О., Налбандян А. Г., Погосян А. Л., Торгомлян С. Х., Агбалян Ю. Г., Рамазян Э. С. Выращивание монокристаллов йодата лития. *Изв. АН Арм. ССР, сер. физ.*, 1974, N: 9, с. 224-228.
67. Оганесян А.А., Татевосян Л.С., Атанесян А.К. Устройства для выращивания кристаллов из раствора. / А.С. 729888 (СССР)- 1979 (ДСП).
68. Bartlett P. D., Cotman J. D. The kinetics of the decomposition of potassium persulfate in aqueous solutions of methanol. *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, v. 71, p. 1419-1422
69. Good R. J. Surface entropy and surface orientation of polar liquids. *J. Phys. Chem.*, 1957, v. 61, p. 810-813.
70. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., Мир, 1979, 567 с.
71. Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. “Высшая школа“, 1976, с. 102-112.
72. Дамаскин Б. Б. Закономерности адсорбции органических соединений. *Успехи химии*, 1965, т. 34, N: 10, с. 1764-1778.
73. Дамаскин Б.Б. О некоторых закономерностях неравновесных кривых дифференциальной емкости в присутствии органического вещества. *Электрохимия*, 1965, N: 1, с. 255-261.

74. Дамаскин Б.Б. К вопросу о методике измерения емкости в разбавленных растворах электролитов. ЖФХ, 1958, т. 32, N: 9, с. 2199-2204.
75. Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Кирютина О.П., Хаддаж М., Тайер К., Коземпел С. Изучение механизма безэмульгаторной полимеризации. ВМС, (Б), 2010, т. 52, N: 6, с. 1043-1049.
76. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. М., Мир, 1966, 317 с.
77. Русанов А. И. Фазовое равновесие и поверхностные явления. Л., Химия, 1967, 387 с.
78. Куни Ф.М., Русанов А. И. Асимптотика молекулярных функций распределения в поверхностном слое жидкости. ДАН СССР, 1967, т. 174, N: 2, с. 406-409.
79. Kauzman W. Some factors in the interpretation of protein denaturation. *Advan. Protein Chem.*, 1959, v. 14, p. 1-63.
80. Nemety G., Scheraga H. A. The structure of water hydrophobic bonding in proteins. III. The thermodynamic properties of hydrophobic bonds in proteins. *J. Chem. Phys.*, 1962, v. 36, p. 3382-3401.
81. Fowkes F. M. Dispersion force contributions to surface and interfacial tensions, contact angles and heats of immersion. *Advan. Chem.*, 1964, v. 43, p. 99-111.
82. Fowkes F. M. Additivity of intermolecular forces at interfaces. I. Determination of the contribution to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids. *J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 2538-2541.
83. Шенфельд Н. Неионогенные моющие средства. Л., Химия, 1965, с. 160-180.
84. Уолинг Ч. Свободные радикалы в растворе. М., ИЛ, 1960, с. 437-440.
85. Багдасарян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, с. 57-60.
86. Оганесян А.А., Грицкова И.А., Мелконян Л.Г., Регулирование меркаптанами молекулярных весов полихлоропренов. ВМС., 1973, т. 15, N: 5, с. 310-312.
87. Kolthoff J. M., Miller S. K. The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, v. 73, p. 3055-3059.

88. Palit S. R., Mandal B. M. End – group studies using dye techniques. J. Macromol. Sci., 1968, Pt. A, v. 2, p. 120-277.
89. Hul H. J., Vanderhoff J. W. Mechanism of film formation of latexes. Brit. Polym. J., 1970, v. 2, p. 120-127.
90. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М., Мир, 1984. 269 с.
91. Sung Kuk Son. Measurements of propagation rate constant from emulsion polymerization. J. Appl. Polym. Sci., 1980, v. 25, p. 2993-2998.
92. Gilbert R. G., Napper D.H. The direct determination of kinetic parameters in emulsion polymerization systems. J. Macromol. Chem. Phys., 1983, C. 23, v. 1, p. 127-186.
93. Hrabak F., Bezdek M., Hynkova V., Pelzbauer Z. Growth reaction in the radical polymerization of chloroprene. J. Polym. Sci., 1967, Pt. C. 3, N: 16, p. 1345-1353.
94. Gerrens H. Radical reactions in polymerization processes. In Dechema Monographien. Frankfurt a/M, 1964, Bd. 49, N: 859, S. 346.
95. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. / Под. ред. К. Митчелла. М., Мир, 1980. 597 с.
96. Nomura M., Harada M., Eguchi W., Vagata S. Kinetics and mechanism of the emulsion polymerization of vinyl acetate. Ser. 24, Washington, 1976, p. 102-121.
97. Harriott P. Kinetics of vinyl acetate emulsion polymerization. J. Polym. Sci., 1971, A- I, v. 9, p. 1153-1163.
98. Чанг С. И. Моравец Г. Макромолекулы в растворах. М., Мир, 1967, 398 с.
99. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). М., Химия, 1982, 400 с.
100. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М., Мир, 1974, 540 с.
101. Miller A. A., Mayo F. R. Oxidation of unsaturated compounds. I. Oxidation of styrene. J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 1017-1023.
102. Barnes C. E., Eloffson R. M., Jones G. D. Role of oxygen in vinyl polymerization. II. Isolation and structure of the peroxides of vinyl compound. J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 210.

103. Справочник по растворимости. М., Изд. АН СССР, 1961, т. 1, с. 88.
104. Оганесян А.А., Айрапетян К.С., Гукасян А.В., Коноян Ф.С. О химизме реакции иницирования мономерных радикалов в водном растворе персульфата калия, насыщенном стиролом. ДАН Арм. ССР, 1986, т. 82, N: 3, с. 134-136.
105. Надарян А.Г. О возможностях синтеза безэмульгаторных стабильных латексов на основе винилацетата. Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, N: 2, с. 250-253.
106. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии. М., Хим. лит., 1963, т. 1, 910 с.
107. Mayo F. R. The oxidation of unsaturated compounds. V. The effect of oxygen pressure on the oxidation of styrene. J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 2465-2480.
108. Пат. Японии 55-80402. Получение однородных полимерных дисперсий. /Мацумото Цупетака, Вакимото Сабуро, Мияхара Садаюсу, Хейсю Иосихико. РЖ Хим., 1981, N: 22, С443П.
109. Пат. США 4247434. Способ получения монодисперсий с большим размером частиц. Lovelace A. M., Vanderhoff J. W., Micale F. J., El-Aasser M. S., Kornfeld D. M. //РЖ Хим., 1981, N: 17, С297П.
110. Пат. СРР 77091. Способ получения монодисперсного полистирольного латекса, использующегося в иммунологии. Dimonie V., Hagiopol C., Glorgescu M., Moraru G., Constantinescu G. РЖХим., 1983, N: 19, С467П.
111. Бояджян В.Г., Гукасян А.В., Абрамян Л.С., Оганесян А.А., Мацюян С.Г. Несферические агрегаты в безэмульгаторных водных дисперсиях полистирола. Арм.хим.ж., 1986, т. 39, N: 8, с. 530-531.
112. Оганесян А.А., Бояджян В.Г., Айрапетян К.С., Гукасян А.В., Мацюян С.Г. Образование полихлоропренового безэмульгаторного латекса в стстической системе хлоропрен - водный раствор персульфата калия. Арм. хим. ж., 1986, т. 39, N: 2, с.126-127.
113. Оганесян А.А., Гукасян А.В., Айрапетян К.С., Бояджян В.Г., Мацюян С.Г. Способ получения монодисперсных полихлоропреновых латексов.-АС No4090394, 20.05.86.

114. Оганесян А.А., Григорян Г.К., Мурадян Г.М. Синтез монодисперсных латексов в гетерогенной системе хлоропрен – вода в отсутствие эмульгатора. Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, N: 4, с 135-138.
115. Вилсон – Политт. Автореф. дисс. „Полимеризация стирола в статических условиях". кандидата хим. наук. Варшава, ИИХ. 2001, 24 с.
116. Хаддажа М. Х. Автореф. дис. „Образование частиц при радикальной гетерофазной полимеризации стирола". доктора хим. наук. Москва, 2011. 47 с.
117. Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Скуркис Ю.О., Шабсельс Б.М., Власова Е.И., Иванчев С.С. Синтез монодисперсных частиц полистирола с контролируемой структурой привитых сополимеров в поверхностном слое. ВМС (А), 2004, т. 46, N: 9, с. 1479-1487.
118. Швецов О. К Синтез и некоторые свойства сополимеров метакриловой кислоты, нитрила акриловой кислоты и стирола в качестве основы водорастворимых смазочно-охлаждающих жидкостей. Известия вузов. Химия и хим. технология. 2010, т. 53, вып. 3, с. 143-146.
119. Лишанский И. С., Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., и др. Особенности синтеза безэмульгаторных латексов полистирола в присутствии карбоксилсодержащего инициатора. ВМС, (А.) 1991, т. 32, с. 413- 420.
120. Lewis F.M., Matheson M.S., Decomposition of Azo Compounds. J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 747.