

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵՎ ԴԵՂԱԳՈՐԾԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ ԳԻՏԱՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԿԵՆՏՐՈՆ

ՆԱԴԱՐՅԱՆ ԱՐՍԵՆ ԳՎԻԴՈՆԻ

**ԷՄՈՒԼԳԱՏՈՐԻ ԲԱՅԱԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՄՈՆՈՄԵՐ – ՋՈՒՐ ՍՏԱՏԻԿ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ
ԼԱՏԵՔՍՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵՋՄԱՆ ՄԻՆԻՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԲԱՂԱԴՐԱՏՈՄՍԵՐԻ
ՄՇԱԿՈՒՄ**

Բ.00.06-«Բարձրամոլեկուլային միացություններ» մասնագիտությամբ
տեխնիկական գիտությունների թեկնածուի զիտական աստիճանի հայցման
ատենախոսությամբ

Ս Ե Ղ Մ Ա Գ Ի Ր

ԵՐԵՎԱՆ- 2013

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
ОРГАНИЧЕСКОЙ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

НАДАРЯН АРСЕН ГВИДОНИЧ

**РАЗРАБОТКА МИНИТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЦЕПТОВ СИНТЕЗА
ЛАТЕКСОВ В СТАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ МОНОМЕР – ВОДА БЕЗ
ПРИМЕНЕНИЯ ЭМУЛЬГАТОРОВ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 02.00.06 - «Высокомолекулярные соединения»

ЕРЕВАН- 2013

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական և դեղագործական քիմիայի գիտատեխնոլոգիական կենտրոնի գիտատեխնիկական խորհրդում

Գիտական ղեկավար՝

քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ.

Ա.Ա.Յովհաննիսյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

քիմ. գիտ. դոկտոր

Ս.Գ. Գրիգորյան

քիմ. գիտ. թեկնածու

Ն. Ա. Դուրգարյան

Առաջատար կազմակերպություն՝

«Նաիրիտ գործարան» ՓԲԸ

Ատենախոսության պաշտպանությունը կայանալու է 2013թ. հունիսի 14 -ին, ժ.14⁰⁰ -ին ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական և դեղագործական քիմիայի գիտատեխնոլոգիական կենտրոնում գործող ԲՈՅ-ի օրգանական քիմիայի Օ10 մասնագիտական խորհրդի նիստում (0014, ք. Երևան, Ազատության պող. 26):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ ՕԴՔ ԳՏԿ-ի գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 2013 թ. ապրիլի 30-ին:

Մասնագիտական խորհրդի գիտական
քարտուղար, քիմ.գիտ.թեկնածու

Գ.Մ. Մակարյան

Тема диссертации утверждена на научно-технологическом совете Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии НАН РА

Научный руководитель:

доктор хим. наук, проф.

А. А. Оганесян

Официальные оппоненты:

доктор хим. наук

С.Г. Григорян

канд. хим. наук

Н. А. Дургарян

Ведущая организация:

ЗАО “Завод Наирит”

Защита диссертации состоится 14 июня 2013 г. в 14⁰⁰ часов на заседании специализированного совета ВАК 010 по органической химии, действующего в НТЦ ОФХ НАН РА (0014, г. Ереван, пр. Азатуян 26).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НТЦ ОФХ НАН РА.

Автореферат разослан 30 апреля 2013 г.

Ученый секретарь специализированного
совета, к.х.н.

Г.М. Макарян

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐ

Աշխատանքի արդիականությունը: Մոնոմեր-ջուր համակարգերում լատեքսների սինթեզը պոլիմերների ստացման հիմնական եղանակներից մեկն է հանդիսանում:

Վերջին տարիներին սինթետիկ լատեքսները եզակի կիրառություն են գտել գիտության և բարձր տեխնոլոգիաների ամենատարբեր բնագավառներում: Կարգավորված կոլոիդ պարամետրերով լատեքսների հիման վրա հնարավոր է դարձել ստանալ արժեքավոր կոմպլեքս հատկություններով օժտված պոլիմերային թաղանթներ, բացահայտել նանոհամակարգերի գրգռման և տեղեկատվության պահպանման հարցերը: Որոշակի տրամագծով խիստ միատարր լատեքսային մասնիկներն ունեն ունիկալ կիրառություն օպտիկական սարքավորումների տրամաչափման, ինչպես նաև կենսաբանական ինքնակարգավորվող նուրբ թաղանթների թափանցելիության ուսումնասիրման բնագավառներում: Որոշակի մակերևույթային քիմիական բաղադրություն ունեցող լատեքսային մասնիկների դերը չափազանց մեծ է բժշկության բնագավառում, որտեղ նրանք օգտագործվում են իմունոախտորոշիչ պրեպարատների և գերժամանակակից դեղամիջոցների ստացման կենսատեխնոլոգիական պրոցեսներում:

Նշված բնագավառներում լատեքսների կիրառման հնարավորությունը պայմանավորված է լատեքսային մասնիկների խիստ որոշակի չափսերով և մակերևույթի քիմիական բաղադրությամբ: Նման լատեքսային մասնիկներ սովորական ենուլսիոն կամ սուսպենզիոն պոլիմերման մեթոդներով սկզբունքորեն հնարավոր չէ ստանալ և կարգավորված կոլոիդ պարամետրերով լատեքսների սինթեզը համարվում է ժամանակակից նուրբ քիմիական տեխնոլոգիաների արդիական խնդիրներց մեկը:

Կարգավորված կոլոիդ պարամետրերով լատեքսների սինթեզն այսօր իրականացվում է բացառապես էմպիրիկ մշակված լաբորատոր եղանակներով և շատ փոքր ծավալներով, ինչը պայմանավորված է լատեքսային մասնիկների առաջացման և կազմավորման պրոցեսների վերահսկման դեռևս չլուծված բարդ խնդիրներով: Սինթեզման սակավաթիվ եղանակներից մեկը համարվում է մոնոմեր-ջուր ստատիկ համակարգերում ենուլգատորի բացակայությամբ տարվող ռադիկալային պոլիմերումը: Էնուլգատորի ներկայությամբ և մեխանիկական խառնման պայմաններում սինթեզված լատեքսային մասնիկների մակերևույթը ենուլգատորից մաքրելու և սելեկտիվ դարձնելու համար օգտագործվում են դիալիզի, իոնափոխանակման, մեմբրանային և այլ բարդ մեթոդներ, որոնք ոչ միշտ են լինում էֆեկտիվ: Առանց ենուլգատորների սինթեզված լատեքսները չունեն նման տեխնիկական խնդիրներ, իսկ ստատիկ պայմանները թույլ են տալիս մշակել սկզբունքորեն նոր մեթոդներ սինթեզը վերահսկելի և վերարտադրելի դարձնելու համար:

Աշխատանքի նպատակը: Կարգավորված կոլոիդ պարամետրերով լատեքսների ստացման կարևորագույն պայման է հանդիսանում պոլիմերման և մասնիկագոյացման պրոցեսների ստացիոնար ընթացքը, որն ապահովվում է մոնոմեր – ջուր համակարգի պարամետրերի վերահսկելիությամբ: Ներկայացվող աշխատանքում խնդիր է դրվել ուսումնասիրել մոնոմեր-ջուր ստատիկ համակարգերում պոլիմերման ռեակցիաների հետևանքով համակարգի որոշ ֆիզիկաքիմիական պարամետրերի փոփոխությունները և այդ փոփոխությունների հնարավոր ազդեցությունը մասնիկագոյացման ընթացքի վրա: Դրված խնդիր

նպատակն է՝ գտնել ուղիներ, որոնք կապահովեն պոլիմերային դիսպերս մասնիկների առաջացման պրոցեսների ստացիոնար ընթացքը և թույլ կտան մշակել կարգավորված կոլոիդ պարամետրերով լատեքսների սինթեզման վերարտադրելի բաղադրատոմսեր:

Գիտական նորույթը: Մոնոմեր-ջուր համակարգերում պոլիմերումը հիմնականում հարուցվում է ջրալուծ հարուցիչով, մեծամասամբ՝ կալիումի պերսուլֆատով: Գրականության մեջ հայտնի է, որ պերսուլֆատի տրոհումից առաջացող ազատ ռադիկալների փոխազդեցությունը ջրի մոլեկուլների հետ բերում է միջավայրի pH–ի փոփոխմանը: Ատենախոսական աշխատանքում ուսումնասիրվել է այդ փոփոխման ազդեցությունը մասնիկազոյացման ստացիոնար ընթացքի վրա: Ցույց է տրվել, որ այդ ազդեցությունն էական է և pH-ը հաստատուն պահելու համար առաջարկվել է օգտագործել բուֆերային լուծույթներ:

Գրականության մեջ հայտնի են և լավ ուսումնասիրված մոնոմեր-ջուր ստատիկ համակարգերում, էմուլզատորի բացակայությամբ, ստիրոլի պոլիմերման և մասնիկազոյացման մեխանիզմները: Սակայն, մասնիկների մակերևույթի հիդրոֆոբության պատճառով, պոլիստիրոլային լատեքսների կիրառումը բարձր տեխնոլոգիաներում խիստ սահմանափակ է: Հաշվի առնելով այդ հանգամանքը, ուսումնասիրվել են մոնոմեր-ջուր ստատիկ համակարգերում ընթացող մասնիկազոյացման պրոցեսները, համեմատաբար պոլյար մոնոմեր հանդիսացող վինիլացետատի պոլիմերման ժամանակ և բացահայտվել այն պայմանները, որոնք ապահովում են պոլիվինիլացետատային լատեքսների վերարտադրելի սինթեզը:

Ցույց է տրվել, որ մոնոմեր-ջուր ստատիկ համակարգում դիֆուզիոն պրոցեսները ջրային փուլում առաջացնում են խտության անհամասեռություն, որը կարող է ազդել մասնիկազոյացման ստացիոնար ընթացքի վրա: Մշակվել է պոլիմերման կիսաստատիկ մեթոդ, որը վերացնում է այդ անհամասեռությունը, միաժամանակ հաստատուն պահելով մասնիկազոյացման հիմնական տիրույթ հանդիսացող մոնոմեր-ջուր փուլերի բաժանման մակերևույթային շերտի պարամետրերը:

Ռեուլոմասիրվել է ցածրանոլեկուլային սպիրտների ազդեցությունը ստիրոլ – պերսուլֆատի ջրային լուծույթ ստատիկ համակարգում ընթացող մասնիկազոյացման պրոցեսի արագության և լատեքսային մասնիկների բաղադրության վրա: Ցույց է տրվել, որ սպիրտի ներկայությունը էապես մեծացնում է պրոցեսի արագությունը և լատեքսի կոնցենտրացիան: Ցույց է տրված նաև, որ սպիրտի ներկայությամբ սինթեզված լատեքսային մասնիկները իրենց միջուկում պարունակում են սպիրտի որոշակի քանակություն:

Կիրառական նշանակությունը: Միջուկում հեղուկ սպիրտ պարունակող լատեքսային մասնիկները կարող են օգտագործվել դեղագործական տեխնոլոգիաներում նոր տիպի բուժիչ պոլիմերային թաղանթներ և կոլոիդ նյութեր ստանալու համար:

Սինթեզվել են պոլիվինիլացետատային մոնոդիսպերս լատեքսներ, որոնք կարող են օգտագործվել իմունոռախտորոշիչ պրեպարատների ստացման դեղագործական կենսատեխնոլոգիաներում:

Հրատարակությունները: Ատենախոսության հիմնական բովանդակությունն արտացոլված է 3 գիտական հոդվածներում և գիտաժողովների զեկուցումների 3 թեզիսում:

Աշխատանքը գեկուցվել է.

II конференция Армянского химического общества (с международным участием) “Новые материалы и процессы”, Ереван, 2010г.; XIX менделеевский съезд по общей и прикладной химии, “Химия и технология материалов, включая наноматериалы”, Волгоград, 2011г.; III конференция Армянского химического общества (с международным участием) “Успехи в области органической и фармацевтической химии, Ереван, 2012 г.

Ատենախոսական աշխատանքի կառուցվածքը: Ատենախոսական աշխատանքը շարադրված է համակարգչային շարվածքով 106 էջի վրա և կազմված է ներածությունից, գրական ակնարկից, արդյունքների քննարկումից, փորձնական մասից, 3 աղյուսակից, 48 նկարից, եզրակացություններից և 148 հղում պարունակող գրականության ցանկից:

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Գրական ակնարկում վերլուծված են միցելյար էմուլսիաներում և մոնոմեր-ջուր մակրոհամակարգերում լատեքսային մասնիկների առաջացման մեխանիզմներին նվիրված աշխատանքները և կարգավորված պարամետրերով լատեքսային մասնիկների սինթեզման հնարավորությունները:

Ատենախոսական աշխատանքի հետազոտական մասը և ստացված արդյունքները բերված են երկրորդ բաժնում, որում ընդգրկված են հետևյալ ենթաբաժինները՝

1. ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ԸՆՏՐՈՒԹՅԱՆ ՍԿԶԲՈՒՆՔԸ ՋՈՒՐ - ՄՈՆՈՄԵՐ ՍՏԱՏԻԿ ՀԱՍՎԱՐԳՈՒՄ

Գրական տվյալների ուսումնասիրությունը ցույց է տալիս, որ էմուլգատոր չպարունակող մոնոմեր-ջուր ստատիկ մակրոհամակարգում լատեքսային մասնիկների կազմավորման էլեմենտար ակտերը քիչ են տարբերվում մեխանիկական խառնումով ստացվող էմուլսիոն համակարգերում ընթացող էլեմենտար ակտերից: Տարբերությունը հիմնականում կայանում է նրանում, որ ստատիկ պայմաններում ջրում ընթացող ռեակցիաների հավանականությունը բավական մեծ է և նրանք կարող են էական դեր ունենալ մասնիկների առաջացման և կայունացման պրոցեսներում: Այդ հավանականությունը կախված է մոնոմերի լուծելիությունից ջրում (C) և տարբեր մոնոմերների համար գնահատվել է շղթայի աճի արագության թվային հաշվարկով՝

$$W = kC$$

որտեղ k -ն՝ մոնոմերի պոլիմերման արագության հաստատունն է:

Կատարված հաշվարկները ցույց տվեցին, որ վինիլացետատ-ջուր համակարգում ջրում ընթացող պոլիմերման ռեակցիաներն ունեն բավական մեծ հավանականություն ($W = 560$ վրկ⁻¹) և կարող են էական ազդեցություն ունենալ մասնիկազոյացման պրոցեսների առաջացման կինետիկայի և մեխանիզմի վրա: Ստիրոլի և քլորոպրենի դեպքում W -ի արժեքները համապատասխանաբար ստացվել են 1,5 վրկ⁻¹ և 4,23 վրկ⁻¹:

Այս հաշվարկներից ելնելով ստատիկ պոլիմերման բաղադրատոմսեր մշակելիս, ջրում ընթացող պրոցեսների հետևանքով առաջացող անհամասեռություններն ուսումնասիրվել են վինիլացետատ-ջուր համակարգում, իսկ

միջփուլային և դիֆուզիոն պրոցեսներն ուսումնասիրելու համար պլիմերվել է ստիրոլ:

Վինիլացետատի ընտրությունը պայմանավորված է եղել նաև նրանով, որ պոլիվինիլացետատային լատեքսների մասնիկներն իրենց մակերևութին ունենալով ացետատային խմբեր, կարող են ցուցաբերել սելեկտիվ ադսորբցիոն հատկություն և գտնել նպատակային կիրառություն իմունոնախտորոշիչ պրեպարատների պատրաստման կենսատեխնոլոգիայում:

2. ԷՍՈՒԼԳԱՏՈՐԻ ԲԱՅԱԿԱՅՈՒԹՅԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԼԱՏԵՔՍՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ –ՋՈՒՐ ՍՏԱՏԻԿ ՉԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Վինիլացետատ-ջուր ստատիկ համակարգի ջրային փուլում ընթացող ռեակցիաների ազդեցությունը մասնիկազոյացման պրոցեսի վրա ուսումնասիրվել է երկու դեպքերի համար, երբ՝

1. ջրային փուլը նախապես հագեցված է եղել մոնոմերով;

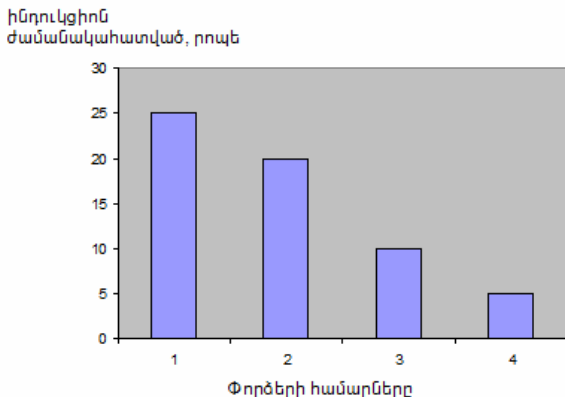
2. ջրային փուլում նախապես մոնոմեր չի եղել լուծված:

Ստատիկ համակարգ ստանալու համար գլանաձև փորձանոթներում ջրային փուլի վրա մեծ զգուշությամբ ավելացվում է մոնոմեր և համակարգը թերմոստատացվում է: Մոնոմերի քանակությունը պետք է լինի այնքան, որպեսզի ջրային փուլը մինչև փորձերի ավարտը ծածկված մնա մոնոմերի շերտով: Կատարված փորձերում ջրային փուլն իրենից ներկայացրել է 0,4 % կալիումի պերսուլֆատի լուծույթ: Ինչպես ստիրոլ-ջուր համակարգում, վինիլացետատ-ջուր համակարգում ևս, թերմոստատացումից որոշ ժամանակ անց, փորձանոթներում նկատվում է ջրային փուլի պղտորում, որը հետևանք է համակարգում դիսպերս մասնիկների հայտնվելուն:

Փորձանոթների տրամագիծը հավասար է եղել 28 մմ, ջրային փուլի բարձրությունը՝ 60 մմ: Նմուշներ վերցնելու և պլիմերման ընթացքում ջրային փուլի պղտորությունը չափելու համար փորձերը կատարվել են սերիաներով: Ամեն սերիայում եղել է 7 փորձանոթ և ամեն մեկից տարբեր ժամանակահատվածում վերցվել է մեկ նմուշ: Նմուշները վերցվել են բժշկական սրկիչներով: Նմուշների պղտորությունը չափվել է ՇՓ-26 սպեկտրաֆոտոմետրով, լույսի 540 մմ ալիքի երկարության տիրույթում: Այս չափումների արդյունքներով որոշվել են ջրային փուլի պղտորվելուն նախորդող ինդուկցիոն ժամանակահատվածը, որը հակադարձ համեմատական է մասնիկազոյացման արագությանը: Նկար 1-ում 1 և 2 սյուները համապատասխանում են այն դեպքին, երբ պլիմերման սկզբում ջրային փուլում մոնոմեր չի եղել, իսկ 3 և 4-ը՝ երբ ջրային փուլը նախապես հագեցվել է մոնոմերով: Փորձերը կատարվել են երկու տարբեր ջերմաստիճաններում՝ 48⁰ C և 58⁰ C: Ինչպես երևում է նկարից, մոնոմերով հագեցված ջրային փուլի դեպքում, խիստ նվազում է ինդուկցիոն ժամանակահատվածը:

Առանց էնուլգատորի սինթեզվող լատեքսների արժեքը որոշող կարևոր պարամետրերից է համարվում լատեքսային մասնիկների կայունությունը, որը զնահատվել է ուլտրացենտրիֆուգման եղանակով: Ցենտրիֆուգումից առաջ և հետո (երկու ժամ տևողությամբ, 7500 պտույտ մեկ րոպեում արագությամբ) գրավիմետրիկ եղանակով որոշվել է դրանց չոր մնացորդը: Մինչև 5 օր պահված լատեքսների չոր մնացորդներում փոփոխություն չի նկատվել: Հետագայում լատեքսի կայունությունը սկսում է նվազել և փորձանոթի հատակին նկատվում է նստվածքի կուտակում: Իմունոնախտորոշիչ պրեպարատների ստացման

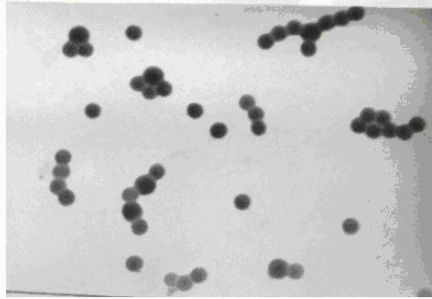
Կենսատեխնոլոգիական պրոցեսներում լատեքսները կայունանում են մասնիկների մակերևույթին հակամարմիններ նստեցնելու հետևանքով, և ստացված արդյունքներից հետևում է, որ վինիլացետատային լատեքսները պետք է ենթարկվեն կենսատեխնոլոգիական մշակման, սինթեզից անմիջապես հետո, 5 օրվա ընթացքում: Սինթեզված լատեքսների կոնցենտրացիաները համապատասխանաբար եղել են՝ 2,4 %, երբ ջրային փուլում մոնոմեր նախապես չի տրվել և՝ 3,6 %, երբ ջրային փուլը հագեցած է եղել մոնոմերով:



Նկ.1. Ջրային փուլի պղտորվելու ինդուկցիոն ժամանակահատվածը վինիլացետատ–ջուր ստատիկ համակարգում: 1 և 2–ջրային փուլում նախապես մոնոմեր չի եղել լուծված, 3 և 4– ջրային փուլը նախապես հագեցած է եղել մոնոմերով: 1 և 3՝ $T=48^{\circ}\text{C}$, 2 և 4՝ $T=58^{\circ}\text{C}$:

Ստացված արդյունքներից ելնելով, վինիլացետատի ստատիկ և առանց էմուլգատորի պոլիմերման բաղադրատոմսերի համար նախընտրելի է համարվել այն համակարգը, երբ ջրային փուլը նախապես հագեցված է եղել մոնոմերով: Ինչ վերաբերվում է ջերմաստիճանի ընտրությանը, ապա այն կարգավորվում է ելնելով, ինչպես մասնիկագոյացման արագության տվյալներից, այնպես էլ լատեքսի կոլոիդ պարամետրերից: Ինչպես երևում է նկ.1-ից, ջերմաստիճանի բարձրացումը էապես արագացնում է մասնիկագոյացման պրոցեսը և, եթե այդ ազդեցությունն էապես չի ազդում լատեքսի կոլոիդ պարամետրերի վրա, ապա կարելի է պրոցեսն իրականացնել որքան հնարավոր է բարձր ջերմաստիճանում:

Սինթեզված պոլիվինիլացետատային լատեքսային մասնիկների էլեկտրոնային մանրադիտակով հանված ֆոտոնկարը բերված է նկ. 2-ում: Ինչպես երևում է նկարից, լատեքսային մասնիկներն ունեն բավականին մեղ բաշխվածություն ըստ տրամագծի, որը սինթեզման պայմանների ճշգրտումից հետո կարելի է էլ ավելի նեղացնել և արդյունքում ստանալ մասնիկների մակերևույթում ացետատային խմբեր պարունակող տարբեր տրամագծի մոնոդիսպերս լատեքսներ:



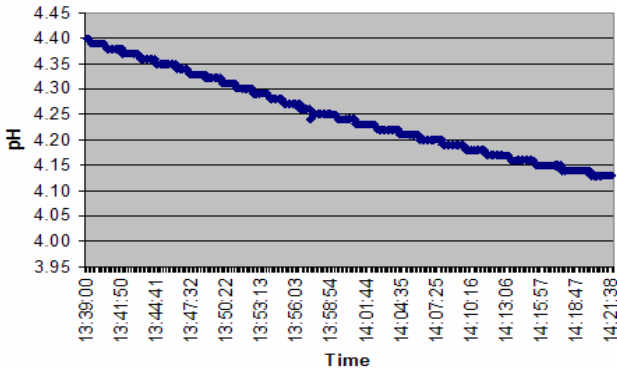
Նկ. 2. Առանց ենուլզատորի մոնոմեր-ջուր համակարգում սինթեզված պոլիվինիլացետատային լատեքսի էլեկտրոնային մանրադիտակով հանված ֆոտոնկարը, (խոշորացումը $\times 17000$):

3. pH -ի ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍՏԱՏԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՍՏԱՑԻՈՆԱՐ ԸՆԹԱՑՔԻ ՎՐԱ

Գրականությունից հայտնի է, որ մոնոմեր-ջուր դիսպերս համակարգերում ջրի pH-ը ազդում է պոլիմերման արագության և աստիճանի վրա: Հայտնի է նաև, որ սուլֆատ իոն-ռադիկալի և ջրի մոլեկուլների փոխազդեցության արդյունքում ջրում հայտնվում են պրոտոններ և pH-ը փոխվում է: Այստեղից հետևում է, որ կարևոր տեխնիկական խնդիր է դառնում պարզել միջավայրի pH-ի փոփոխության աստիճանը և այդ փոփոխության ազդեցությունը մոնոմեր-ջուր համակարգում ընթացող մասնիկազոյացման պրոցեսների ստացիոնար ընթացքի վրա:

Այս հարցերը պարզաբանելու համար ուսումնասիրության է ենթարկվել pH-ի փոփոխման դինամիկան պերսուլֆատի ջրային լուծույթում, ինչպես մոնոմերի բացակայության պայմաններում, այնպես էլ այն դեպքում, երբ ջրային փուլը հագեցած է եղել մոնոմերով: Որպես մոնոմեր օգտագործվել են ստիրոլ, քլորոպրեն և վինիլացետատ: Երեք մոնոմերների դեպքում էլ pH-ի փոփոխությունը եղել է էական: Հետագա ուսումնասիրությունները կատարվել են միայն վինիլացետատ-ջուր համակարգում, որի ջրային փուլն իրենից ներկայացրել է պերսուլֆատի 0,4 % ջրային լուծույթ:

Նկ.3-ում բերված է պերսուլֆատի ջրային լուծույթի pH-ի փոփոխության դինամիկան: Նման դինամիկ պատկեր կրկնվել է տարբեր ջերմաստիճաններում և pH-ի տարբեր սկզբնական արժեքների դեպքում: Կրկնվել է նաև այն դեպքում, երբ ջրային փուլը նախապես հագեցած է եղել վինիլացետատով: pH-ի փոփոխություն չի նկատվում միայն 30° -ից ցածր ջերմաստիճանում՝ երբ պերսուլֆատը տրոհման չի ենթարկվում: Այս արդյունքն ապացուցում է, որ pH-ի փոփոխությունը պայմանավորված է միայն սուլֆատ իոն-ռադիկալի և ջրի մոլեկուլների փոխազդեցությամբ և միջավայրում առկա չէ պերսուլֆատի՝ այլ մեխանիզմով հնարավոր փոխազդեցություն մոնոմերի կամ ջրի հետ: Ստացված արդյունքներից ելնելով, վինիլացետատի պոլիմերման համար նախընտրելի է որքան հնարավոր է բարձր ջերմաստիճան, քանի որ պրոցեսի արագացումը էապես չի ազդում pH-ի փոփոխման դինամիկայի վրա:



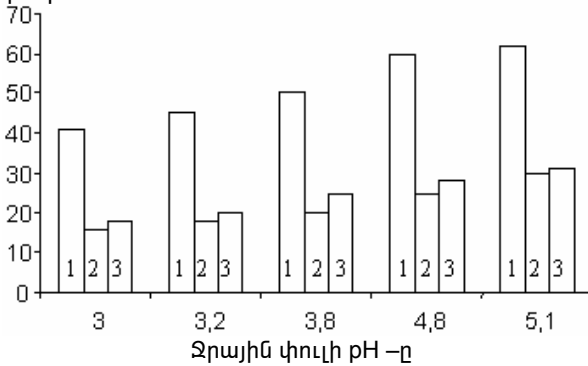
Նկ.3. pH-ի փոփոխման դինամիկան վինիլացետատ-պերսուլֆատի 0,4 % ջրային լուծույթ ստատիկ համակարգում:

pH-մետրիկ չափումներից ստացված արդյունքներն անհրաժեշտ են դարձնում ուսումնասիրել pH-ի ազդեցությունը մասնիկագոյացման արագության վրա և, եթե կա այդ ազդեցությունը, ապա գտնել ուղիներ պրոցեսի ստացիոնար ընթացքն ապահովելու համար: pH-ի ազդեցությունը մասնիկագոյացման պրոցեսի վրա ուսումնասիրվել է չափելով ջրային փուլում մասնիկների հայտնվելուն նախորդող ինդուկցիոն ժամանակահատվածի կախվածությունը միջավայրի pH-ից: Ստիրոլի, քլորոպրենի և վինիլացետատի համար կատարված չափումների արդյունքները բերված են նկ 4-ում, որից պարզ երևում է, որ pH-ն էապես ազդում է մասնիկագոյացման արագության վրա և, որ այդ ազդեցությունը կախված չէ մոնոմերի բնույթից:

Ամփոփելով pH-մետրիկ չափումների արդյունքները, գալիս ենք այն հետևության, որ մոնոմեր-ջուր ստատիկ համակարգում պոլիմերումը և մասնիկագոյացման պրոցեսները ստացիոնար ռեժիմներում տանելու համար անհրաժեշտ է մշակել բաղադրատոմսեր, որոնք կապահովեն pH-ի ամփոփոխմանը:

Վինիլացետատի պոլիմերման դեպքում, pH-ը հաստատուն պահելու խնդիրը կարելի է լուծել օգտագործելով ացետատային բուֆեր: Մնացած մոնոմերների դեպքում պետք է ընտրել այնպիսի բուֆերային լուծույթներ, որոնց կոմպոնենտները մակերևույթային ակտիվ նյութեր չեն և, հետևապես, չեն կարող էական ազդեցություն ունենալ լատեքսային մասնիկների մակերևույթի քիմիական բաղադրության վրա:

Պղտորման ինդուկցիոն ժամանակը, րոպե.

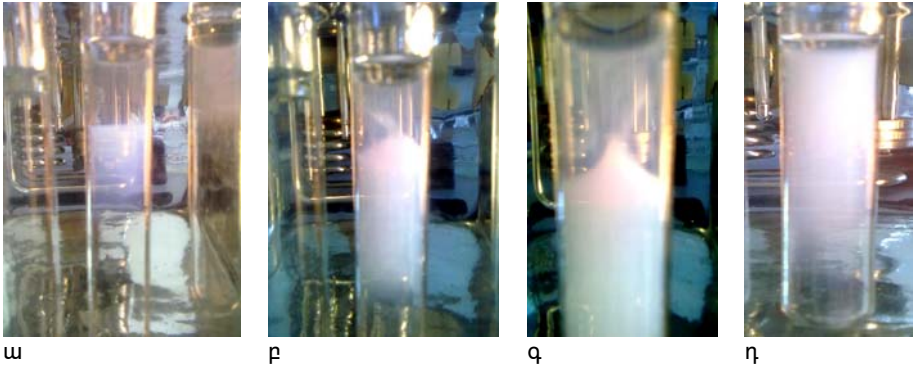


Սկ.4. Ջրային փուլի պղտորմանը նախորդող ինդուկցիոն ժամանակահատվածի կախվածությունը միջավայրի pH-ից մոնոմեր– կալիումի պերսուլֆատի ջրային լուծույթ ստատիկ համակարգում: Սյուները համապատասխանում են՝ 1-ստիրոլ, 2-բլորոպրեն, 3- վինիլացետատ:

4. ԽՏՈՒԹՅԱՆ ԱՆՉԱՄԱՍԵՌՈՒԹՅԱՆ ԱՁԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍՏԱՏԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՍՏԱՑԻՈՆԱՐ ԸՆԹԱՑՔԻ ՎՐԱ

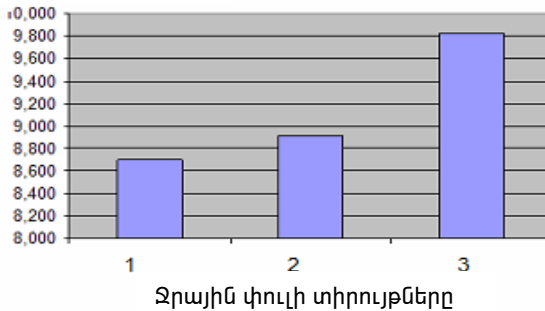
Մոնոմեր–ջուր ստատիկ համակարգում մոնոմերի դիֆուզիան ջրային փուլում առաջացնում է խտության անհամասեռություն, որը կարող է ազդել այնտեղ ընթացող մասնիկագոյացման պրոցեսների ստացիոնար ընթացքի վրա: Խտության անհամասեռությունն էլ ավելի էակն է դառնում այն դեպքերում, երբ հիդրոֆոր մոնոմերների լուծելիությունը ջրում մեծացնելու համար համակարգ է ներմուծվում ջրում և մոնոմերում լուծվող հեղուկ կոմպոնենտ:

Խտության անհամասեռության առաջացումը և դրա ազդեցությունը մասնիկագոյացման ստացիոնար ընթացքի վրա, ուսումնասիրվել է ստիրոլ – ջուր համակարգում, որպես երրորդ կոմպոնենտ օգտագործելով մեթանոլ: Մեթանոլի ներկայությամբ ջրային փուլի պղտորման տոպոլոգիայի ֆոտոպատկերը պոլիմերման տարբեր ժամանակահատվածներում բերված է նկ. 5-ում: Ինչպես երևում է նկարից, փորձանոթներում մոտ մեկ ժամ թերմոստատացումից հետո նկատվում է պղտորում ջրային փուլի լրկալ հատվածում: Պոլիմերման հետագա ժամանակահատվածում պղտորումը տարածվում է ջրային փուլի ամբողջ ծավալով: Ջրային փուլի լրկալ պղտորման պահին փորձանոթներից վերցվել է նմուշ և պիկնոմետրիկ եղանակով չափվել նրա վերին, միջին և ստորին շերտերի խտությունը: Պիկնոմետրիկ չափումների արդյունքները բերված են նկ. 6-ում: Նկարահանման և խտության չափումների արդյունքները վերարտադրվել են, երբ մեթանոլը փոխարինվել է էթանոլով: Ինչպես երևում է չափման արդյունքներից, ջրային փուլի պղտորման պահին, նրա ստորին և վերին հատվածների խտությունները խիստ տարբերվել են միմյանցից:



Նկ. 5. Ջրային փուլի պղտորման դինամիկայի ֆոտոպատկերը ստիրուկալիումի պերսուլֆատ ստատիկ համակարգում, մոնոմերում լուծված մեթանոլի պայմաններում: Նկարահանումները կատարվել են համակարգի թեմոստատացումից 60 (ա), 90 (բ), 120 (գ) և 150 (դ) րոպե անց:

խտություն 10գ/սմ³

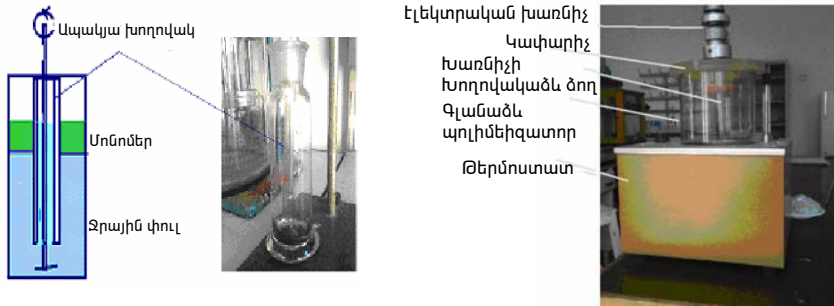


Նկ.6. Մոնոմեր-ջուր համակարգի ջրային փուլի վերին (1), միջին (2) և ներքին (3) շերտերի խտությունը ջրային փուլի պղտորման պահին: Մոնոմեր փուլ՝ 40% մեթանոլի լուծույթ ստիրուլում, ջրային փուլ՝ 0,4% կալիումի պերսուլֆատի ջրային լուծույթ:

Ստատիկ համակարգում առաջացող խտության գրադիենտը կարող է բերել մասնիկագոյացման պրոցեսի ստացիոնարության խախտմանը, և հետևաբար կարևոր տեխնիկական խնդիր է դառնում լուծումներ գտնել այդ գրադիենտը մինիմումի հասցնելու համար:

Այս տեխնիկական խնդիրը լուծելու համար պոլիմերումը տարվել է գլանաձև խողովակում, որի կափարիչին ամրացված է եղել մինչև գլանի ստորին շերտերը հասնող ապակյա խողովակ: Այդ խողովակի միջով անցնում է մեխանիկական խառնիչը և ամրացվում շարժիչին: Կափարիչը պոլիմերիզատորին ամրացնելուց հետո ջրային փուլի վրա ավելացվում է մոնոմերը և համակարգը թեմոստատացվում է: Մեխանիկական խառնիչի պտտման համար ընտրվում է այնպիսի

արագություն, որի դեպքում մոնոմեր – ջուր միջփոխլային շերտը փոփոխության չի ենթարկվում, և հետևաբար չի խախտվում այնտեղ ընթացող մասնիկագոյացման պրոցեսի ստացիոնարությունը: Սարքավորման սխեմատիկ պատկերը և ֆոտոնկարը բերված է նկ. 7-ում՝



Նկ. 7. Կիսաստատիկ պայմաններում մոնոմեր-ջուր համակարգի պոլիմերման սարքավորման սխեման և ֆոտոնկարը:

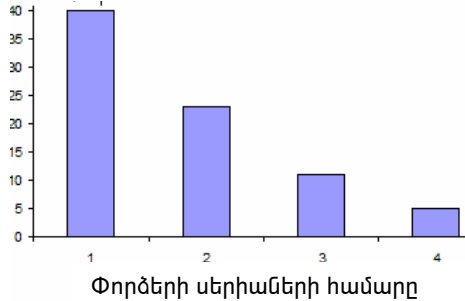
5. ՄՊԻՐՏԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆ ԵՆ ՍՏԱՏԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՄԱՍՆԻԿԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԶԻ ՎՐԱ

Սպիրտի ներկայությունը կարող է էապես ավելացնել հիդրոֆոբ մոնոմերների քանակությունը ջրային փուլում և ազդել ստատիկ համակարգում ընթացող մասնիկագոյացման պրոցեսների կինետիկայի վրա:

Այս հարցերի պարզաբանման համար ուսումնասիրվել են ստիրոլ-պերսուլֆատի ջրային լուծույթ ստատիկ համակարգում ընթացող մասնիկագոյացման պրոցեսները, երբ համակարգի ջրային փուլում նախապես լուծված է եղել սպիրտ: Նախապես չափվել է ջրային լուծույթի խտությունը պերսուլֆատի տարբեր կոնցենտրացիաների դեպքում: Այդ չափումներից ելնելով պերսուլֆատի կոնցենտրացիայի վերին սահմանն ընտրվել է այնպես, որ ջրային փուլի խտությունը շատ ավելի փոքր լինի պոլիստիրոլի խտությունից: Այս փորձերի արդյունքից ելնելով օպտիմալ է համարվել կալիումի պերսուլֆատի 0,4 % ջրային լուծույթը:

Պոլիմերումը տարվել է 60° C: Փորձերը կատարվել են սերիաներով: Մասնիկագոյացման արագությունը գնահատվել է վերը նկարագրված եղանակով: Չափման արդյունքները բերված են նկ. 8-ում: Նկարի 1 և 2 սյուները համապատասխանում են ստիրոլ-կալիումի պերսուլֆատի ջրային լուծույթ համակարգի ջրային փուլի պոլիմերման ինդուկցիոն ժամանակահատվածին՝ սպիրտի բացակայության պայմաններում, 3 և 4 սյուները, երբ ջրային փուլում լուծված է եղել մեթանոլ: 2-րդ և 4-րդ փորձերում ջրային փուլը հագեցած է եղել մոնոմերով: Ինչպես երևում է ստացված արդյունքներից, անկախ այն բանից ջրային փուլը նախապես հագեցած է եղել մոնոմերով, թե ոչ, սպիրտի ներկայությունը էապես փոքրացնում է մասնիկների ջրում հայտնվելու ինդուկցիոն ժամանակահատվածը:

Ինդուկցիոն
ժամանակ, րոպե



Նկ.8. Ստիրոլ -ջուր համակարգի ջրային փուլի պղտորման ինդուկցիոն ժամանակահատվածի կախվածությունը ջրային փուլի բաղադրությունից: Ջրային փուլի բաղադրությունը՝

1. 30մլ պերսուլֆատի 0,4 % լուծույթ:
2. Ստիրոլով հագեցած 30 մլ պերսուլֆատի 0,4 % լուծույթ:
3. 15մլ պերսուլֆատի 0,4 % լուծույթ + 15 մլ մեթանոլ:
4. Ստիրոլով հագեցած 15 մլ պերսուլֆատի 0,4 % լուծույթ+ 15 մլ մեթանոլ:

Ստացված կինետիկ պատկերը վերարտադրվում է, երբ մեթանոլը փոխարինվում է էթիլ սպիրտով, որից հետևում է, որ սպիրտի ազդեցությունը մասնիկազոյացման արագության վրա հիմնականում պայմանավորված է ջրում մոնոմերի քանակի ավելացմամբ, այլ ոչ պերսուլֆատ-մեթանոլ հնարավոր քիմիական փոխազդեցությամբ:

Կատարված փորձերի արդյունքներից հետևում է, որ մոնոմեր-ջուր ստատիկ համակարգում հիդրոֆոր մոնոմերներ պոլիմերելիս, սպիրտի ներմուծմամբ հնարավոր է արագացնել մասնիկազոյացման պրոցեսները:

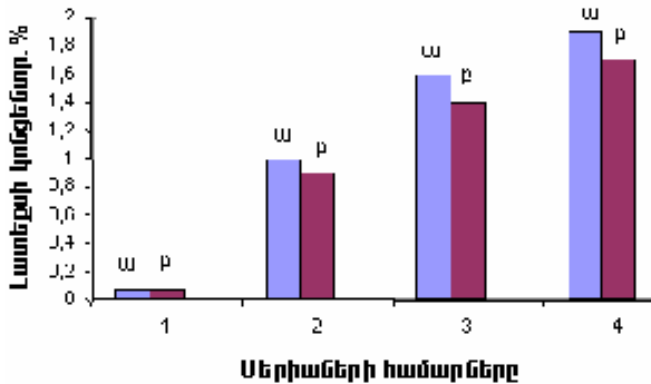
Աղյուսակ 1-ում բերված են գրավիմետրիկ եղանակով որոշված տարբեր բաղադրատոմսերով սինթեզված լատեքսների չոր մնացորդների արժեքները, որոնցից հետևում է, որ սպիրտի ներմուծումը միջավայր էապես մեծացնում է նաև ստատիկ համակարգում սինթեզվող լատեքսի կոնցենտրացիան: Չոր մնացորդները չափվել են 8 ժամ թերմոստատացումից և 5 օր սենյակային պայմաններում լատեքսները պահելուց հետո:

Ուլտրացենտրիֆուգման եղանակով գնահատվել է նաև սպիրտի ներկայությամբ սինթեզված լատեքսների սեդիմենտացիոն կայունությունը: Նկ. 9-ում բերված են այդ լատեքսների չոր մնացորդների արժեքները 7500 պտույտ/րոպե արագությամբ 2 ժամ ցենտրիֆուգումից առաջ և հետո: Ինչպես երևում է նկարից, չոր մնացորդները միմյանցից շատ չչնչին են տարբերվում, որը խոսում է ստացված լատեքսների բարձր կայունության մասին:

Աղյուսակ 1. Սոնոմեր –ջուր համակարգում ստատիկ պոլիմերման բաղադրատոմսերը

No սերիա.	Մեթանոլ, մլ	Չոր մնացորդ, %	Համակարգը
1	0	0,7	Պերսուլֆատի լուծույթի վրա ավելացվել է ստիրոլ:
2	5	1	Պերսուլֆատի լուծույթի վրա ավելացվել է մեթանոլ, այնուհետև ստիրոլ:
3	5	1,6	Ստիրոլով հագեցած պերսուլֆատի լուծույթի վրա ավելացվել է մեթանոլ, այնուհետև ստիրոլ:
4	5	1,9	Մեթանոլը լուծված է եղել միայն ջրային փուլում:

Բոլոր բաղադրատոմսերում՝ ստիրոլ՝ 5 մլ, ջրային փուլի ծավալը՝ 60 մլ, կալիումի պերսուլֆատի կոնցենտրացիան ջրում՝ 0,4%, ջրային փուլի pH-ը՝ 3,74, փորձանոթի տրամագիծը՝ 28 մմ, համակարգի ջերմաստիճանը՝ 60⁰C:

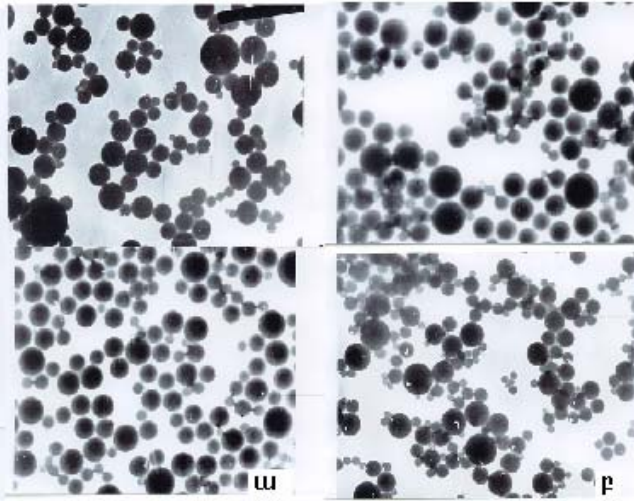


Նկ. 9. Աղյուսակ 1-ում բերված բաղադրատոմսերով սինթեզված լատեքսների չոր մնացորդների արժեքները ցենտրիֆուգումից առաջ (ա) և հետո (բ):

6. ՄՊԻՐՏԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՍԻՆԹԵԶՎԱԾ ԼԱՏԵՔՍՆԵՐԻ
ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ՄԱՆՐԱԴԻՏԱՐԿՄԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐԸ

Նախորդ ենթաբաժնում սպիրտի ներմուծումը համակարգ հնարավորություն տվեց գնահատել ջրային փուլում առաջացող խտության գրադիենտի ազդեցությունը մոնոմեր-ջուր ստատիկ համակարգում ընթացող լատեքսագոյացման պրոցեսի ստացիոնար ընթացքի վրա: Միաժամանակ պարզվեց, որ սպիրտի ներկայությամբ կարելի է սինթեզել համեմատաբար կոնցենտրիկ լատեքսներ: Սակայն սպիրտի ներմուծումը համակարգ կարող է ազդել նաև մասնիկագոյացման տոպոլոգիական մեխանիզմի և հետևաբար մասնիկների տարածական պարամետրերի վրա: Այս հարցերը պարզելու համար սինթեզված լատեքսները ենթարկվել են էլեկտրոնային մանրադիտարկման: Հաշվի առնելով այն հանգամանքը, որ բժշկական նպատակներով օգտագործվող լատեքսներում միշտ նախընտրելի է լինելու էթիլ սպիրտի առկայությունը և, որ մեթանոլը արված բոլոր կինետիկ չափումները վերարտադրվում են, երբ մեթանոլը փոխարինվում է էթանոլով, էլեկտրոնային մանրադիտարկումների համար լատեքսները սինթեզվել են էթանոլի ներկայությամբ:

Աղյուսակ 1-ում բերված երկրորդ բաղադրատոմսով սինթեզված լատեքսների էլեկտրոնային միկրոֆոտոնկարները բերված են նկ. 10-ում: Նկարահանումները կատարվել են համակարգի թերմոստատացումից 20 (ա) և 40 (բ) ժամ հետո:



Նկ. 10. էթանոլի ներկայությամբ սինթեզված լատեքսների էլեկտրոնային մանրադիտակով հանված ֆոտոնկարները համակարգի թերմոստատացումից 20 ժամ (ա) և 40 ժամ (բ) հետո:

Ինչպես երևում է նկարներից, սինթեզված լատեքսները պոլիդիսպերս են: Նման պատկեր նկատվել է նաև մյուս բաղադրատոմսերով սինթեզված լատեքսների ֆոտոնկարներում: Հայտնի է, որ էնոլգատոր չպարունակող ստիրոլ-ջուր

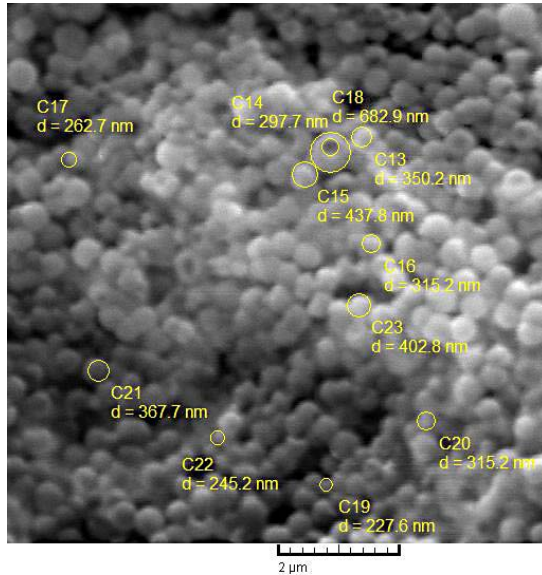
ստատիկ համակարգում մասնիկագոյացումն ընթանում է համակարգի միջփուլային շերտում և արդյունքում սինթեզվում են խիստ միատարր լատեքսային մասնիկներ: Բերված ֆոտոնկարներից ելնելով կարելի է ենթադրել, որ սպիրտի ներկայությունը հավանական է դարձնում դիսպերս մասնիկների առաջացումը նաև ջրային փուլի ծավալային տիրույթներում, որով և կարող է պայմանավորված լինել համակարգում տարբեր չափսերի մասնիկների հայտնվելը:

Համաձայն էլեկտրոնային մանրադիտարկման տվյալների, սինթեզված լատեքսների տրամագծերը գտնվում են 150–600 նանոմետրի տիրույթում և ունեն բիմոդալ բաշխվածություն: Համեմատելով լատեքսների ֆոտոնկարները, կարելի է տեսնել, որ մասնիկների չափսերը և բաշխվածությունն ըստ տրամագծի 20 ժամից հետո էական փոփոխության չեն ենթարկվում և թերմոստատացումը կարելի է ավարտել այդ ժամանակահատվածում:

Սինթեզված լատեքսները նկարահանվել են նաև տեսացրող էլեկտրոնային մանրադիտակով, որի արդյունքը բերված է նկ.11-ում: Նկարից պարզ երևում է, որ լատեքսային մասնիկներն ունեն փոսիկներ, որոնք ամենայն հավանականությամբ առաջանում են էլեկտրոնային մանրադիտարկման ժամանակ մասնիկների միջուկից սպիրտի հեռացման հետևանքով: Սպիրտի առկայությունը լատեքսային մասնիկներում կարելի է բացատրել, ելնելով մոնոմեր–ջուր հետերոգեն համակարգի պոլիմերման քանակական տեսությունից, համաձայն որի, միջփուլային շերտերում ընթացող պոլիմերման ռեակցիաների հետևանքով, մոնոմեր փուլը ջրում դիսպերզվում է միկրոկաթիլների, որոնք պոլիմերվելով վերածվում են լատեքսային մասնիկների: Համաձայն հետերոգեն հավասարակշռության թերմոդինամիկական տեսության, համակարգում առկա սպիրտը պետք է վերաբաշխվի փուլերի միջև և որոշակի քանակությամբ հայտնվի դիսպերս մասնիկներում:

Սպիրտ պարունակող լատեքսային մասնիկները կարող են գտնել յուրահատուկ կիրառություն դեղագործական տեխնոլոգիաներում: Նրանցից կարելի է ստանալ ամենատարբեր դեղորայք պարունակող և արդեն բժշկության մեջ կիրառվող լատեքսային թաղանթներ և քսուլներ:

Էլեկտրոնային մանրադիտակներով հետազոտությունները կատարվել են ՀՀ ԳԱԱ Մոլեկուլային կենսաբանության գիտահետազոտական ինստիտուտի էլեկտրոնային մանրադիտարկման լաբորատորիայում:



Նկ. 11. Աղյուսակ 1-ում բերված երրորդ բաղադրատոմսով սինթեզված լատեքսների տեսացրող էլեկտրոնային մանրադիտակով հանված ֆոտոնկարը:

ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՎԵԼ ԵՆ մոնոմեր-ջուր ստատիկ համակարգերում պոլիմերման ռեակցիաների հետևանքով համակարգի որոշ ֆիզիկաքիմիական պարամետրերի փոփոխությունները, և այդ փոփոխությունների հնարավոր ազդեցությունը մասնիկազոյացման ստացիոնար ընթացքի վրա:

1. Ցույց է տրվել, որ ստատիկ պայմաններում մոնոմեր-ջուր համակարգում պոլիմերման ընթացքում առաջանում է խտության անհամասեռություն, որը բերում է մասնիկազոյացման ընթացքի ստացիոնարության խախտմանը: Մշակվել է հետերոգեն պոլիմերման կիսաստատիկ մեթոդ, որը վերացնում է խտության անհամասեռությունը, պահպանելով մոնոմեր-ջուր միջփոխային շերտում մասնիկազոյացման ստատիկ ընթացքը:

2. ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՎԵԼ է ջրային փուլի pH-ի փոփոխման կինետիկան պոլիմերման ընթացքում և բացահայտվել այդ փոփոխման էական ազդեցությունը մասնիկազոյացման ստացիոնար ընթացքի վրա: pH-ը հաստատուն պահելու համար առաջարկվել է օգտագործել բուֆերային լուծույթներ:

3. Մշակվել է բաղադրատոմս, իրենց մակերևույթին միայն ացետատային խմբեր պարունակող պոլիվինիլացետատային լատեքսային մասնիկներ սինթեզելու համար, որոնք կարող են կիրառվել իմունոախտորոշիչ պրեպարատների ստացման կենսատեխնոլոգիական պրոցեսներում:

4. Ցույց է տրվել, որը սպիրտի ներմուծումը էապես արագացնում է մոնոմեր-ջուր ստատիկ համակարգերում ընթացող մասնիկազոյացման պրոցեսները և

սինթեզվող լատեքսների կոնցենտրացիան: Մշակվել են բաղադրատոմսեր և սինթեզվել են համեմատաբար կոնցենտրիկ պոլիստիրոլային լատեքսներ էթանոլի և մեթանոլի ներկայությամբ:

5. Էլեկտրոնային մանրադիտարկմամբ ցույց է տրվել, որ սպիրտի ներկայությամբ սինթեզված լատեքսային մասնիկներն իրենցից ներկայացնում են հեղուկ միջուկով պոլիմերի գնդիկներ, որոնք կարող են օգտագործվել նոր տիպի բուժիչ պոլիմերային թաղանթների և կոլոիդ համակարգերի ստացման դեղագործական տեխնոլոգիաներում:

Ատենախոսական աշխատանքի հիմնական բովանդակությունն արտացոլված է հետևյալ հրատարակություններում

1. Оганесян. А.А., Г.К. Григорян, Б. Фороуджхиния, Надарян А.Г. Элементарные акты образования и синтез монодисперсных наночастиц в процессе эмульсионной полимеризации. II конференция Армянского химического общества (с международным участием). “Новые материалы и процессы”, Ереван, 2010, с. 33
2. Надарян А.Г., Григорян Г. К., Оганесян А.А. Синтез стабильных монодисперсных полихлоропреновых латексов в статических системах мономера-вода. XIX менделеевский съезд по общей и прикладной химии. “Химия и технология материалов, включая наноматериалы”. Тез. докл., Волгоград, 2011, т. 2, с. 462.
3. Оганесян А.А., Григорян Г.К., Мурадян Г.М., Надарян А.Г. О стабильности безэмульгаторных полихлоропреновых монодисперсных латексов. Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, N 4, с. 575-579.
4. Надарян А.Г. О возможностях синтеза безэмульгаторных стабильных латексов на основе винилацетата. Хим.ж. Армении, 2012, т. 65, N 2, с. 250-253.
5. Оганесян А.А., Григорян Г.К., Мурадян Г.М., Надарян А.Г. К механизму генерации дисперсных частиц в полимеризационной гетерогенной системе мономер – вода. Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, N 2, с. 261-264.
6. Оганесян А.А., Григорян Г.К., Мурадян Г.М., Надарян А.Г., Григорян Н.Г. Синтез поливинилацетатных латексов для иммунодиагностики, III конференция Армянского химического общества (с международным участием), “Успехи в области органической и фармацевтической химии”. Ереван, 2012. с.79.

НАДАРЯН АРСЕН ГВИДОНОВИЧ

**РАЗРАБОТКА МИНИТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЦЕПТОВ СИНТЕЗА
ЛАТЕКСОВ В СТАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ МОНОМЕР – ВОДА БЕЗ
ПРИМЕНЕНИЯ ЭМУЛЬГАТОРОВ**

Резюме

Синтез стабильных латексов в гетерогенных системах мономер-вода, без применения эмульгаторов, является одной из актуальных проблем тонкой химической технологии. Отсутствие эмульгатора в системе позволяет синтезировать латексы с определенной химической структурой поверхности частиц, которые находят уникальное применение в высоких технологиях, научных исследованиях, в медицине.

Теории, описывающие механизмы образования дисперсных частиц при радикальной полимеризации в гетерогенных системах мономер-вода, пока не совершенны, и можно сказать, что по этой причине синтез безэмульгаторных латексных частиц осуществляется, скорее всего интуитивно, чем по заранее программируемым рецептам. Воспроизводимый синтез безэмульгаторных латексов чаще всего удается при радикальной полимеризации гидрофобных мономеров в гетерогенных системах мономер – вода, когда процесс проводят в статическом режиме. Для таких систем хорошо изучены механизмы зарождения и формирования дисперсных частиц на примере полимеризации стирола и хлоропрена. Установлено, что дисперсные частицы зарождаются на границе раздела фаз мономер- вода в виде полимерно-мономерных частиц, а в водной фазе появляются ассоциаты из олигомерных молекул, образованных при полимеризации растворённого в воде мономера. Представлялось важным и интересным выяснить соблюдаются ли подобные закономерности при полимеризации винилацетата, природа и реакционоспособность которого существенно отличаются от стирола и хлоропрена.

Возможность применения водных дисперсий полимеров 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 получения водных дисперсий полимеров с заданными эксплуатационными свойствами. Решению этой задачи при полимеризации в гетерогенных статических системах мономер – вода посвящена настоящая диссертационная работа.

Целью настоящей работы является выявление возможностей разработок

минитехнологических рецептов синтеза безэмульгаторных латексов, обеспечивающие стационарный режим и воспроизводимость процесса образования дисперсных частиц при полимеризации в статической гетерогенной системе мономер – вода.

Впервые проведена безэмульгаторная полимеризация в гетерогенной статической системе мономер – вода при диффузионном растворении в воде низкомолекулярных спиртов, что позволило резко увеличить массообмен между фазами и скорость формирования латексных частиц.

Показано, что в гетерогенных статических системах мономер – вода, рН и плотность водной фазы в процессе полимеризации меняются, что существенно нарушает стационарный режим полимеризации и формирования латексных частиц. Показаны пути технологического решения этой проблемы.

С помощью электрономикроскопических исследований показано, что при полимеризации в системе стирол – вода, в присутствии этанола, растворенный в мономере спирт остается в частицах конечного латекса в виде жидкого ядра.

Разработаны минитехнологические рецепты синтеза безэмульгаторных латексов с жидким ядром, которые могут быть применены для создания медицинских препаратов нового поколения.

Разработан метод полимеризации в двухфазной статической системе мономер–вода, обеспечивающий перемешивание водной фазы, без процессов диспергирования мономера в воде.

Разработан рецепт безэмульгаторной полимеризации винилацета в статической системе мономер-вода, обеспечивающий воспроизводимость процесса и позволяющий получить латекс с узким распределением частиц по размерам.

NADARYAN ARSEN GVIDONI

**DEVELOPMENT OF MINITECHNOLOGICAL RECIPES
FOR LATEXES SYNTHESIS IN MONOMER-WATER STATIC SYSTEMS
WITHOUT THE USE OF EMULSIFIERS**

**The thesis defense will be held on May 31, at 2 p.m. at the sitting of the
Specialized Council 010 of Higher Attestation Commission in functioning in
STCOPhCh NAS RA**

Summary

Synthesis of stable latexes in monomer-water heterogeneous systems without the use of emulsifiers is one of the urgent problems of fine chemical technology. The lack of emulsifier in the system allows to synthesize latexes with a definite chemical structure of particles surface that find a unique application in high technologies, scientific researches and medicine.

Theories describing the mechanisms of disperse particles formation in radical polymerization in monomer-water heterogeneous systems are imperfect yet, and due to this synthesis of emulsifier-free latex particles is carried out rather by intuition than according to the preliminary programmable recipes. The reproducible synthesis of emulsifier-free latexes is more frequently successful in radical polymerization of hydrophobic monomers in the monomer-water heterogeneous systems, when the process is carried out in a static mode. For such systems are well studied mechanisms for the origin and formation of particulate matter in the polymerisation of styrene and chloroprene. Found that the dispersed particles are generated at the interface monomer-water as a polymer- monomer particle. It was important and interesting to find out whether similar patterns are observed in the polymerization of vinyl acetate, the nature and reactivity of which are quite different from styrene and chloroprene.

The probability of using polymer aqueous dispersions in this or that branch of science and engineering is determined first of all by their colloidal properties. In their turn the latter are determined by the nature of components and physicochemical parameters of the reaction system. Determination of the influence of these parameters on the processes of formation of macromolecules and disperse particles is the very main problem the solution of which is dependent on the probability of development of technological recipes for polymerization in the monomer-water heterogeneous system and obtaining of aqueous polymer dispersions with a preset performance attributes. The present thesis is devoted to solution of this problem during polymerization in monomer-water heterogeneous static systems.

The aim of the present work is to reveal the possibilities for development of minitechnological recipes for the synthesis of emulsifier-free latexes providing a stationary mode and reproducibility of the process of disperse particles

formation during polymerization in the monomer-water heterogeneous static system.

For the first time the emulsifier-free polymerization in the monomer-water heterogeneous static system was carried out at diffuse dissolution of low-molecular alcohols in water. This allowed to significantly increase mass exchange between phases as well as the rate of latex particles formation.

It was shown that pH and the density of aqueous phase in the process of polymerization change in the monomer-water heterogeneous static systems that significantly disturbs the stationary mode of polymerization and formation of latex particles. The ways of technological solution of this problem was shown.

By electronmicroscopic investigations it was shown that during polymerization in the styrene-water system in the presence of ethanol, the alcohol dissolved in monomer remains in the particles of the final latex as a liquid core.

Minitechnological recipes for the synthesis of emulgator-free latexes with a liquid core that can be used for creation of a new generation medical drugs were developed.

The method for polymerization in a two-phase monomer-water static system providing stirring of an aqueous phase without the processes of monomer dispersing in water was developed.

The recipe of emulsifier-free vinyl acetate polymerization in the monomer-water static system providing reproducibility of the process and allowing to produce latex with narrow distribution of particles by sizes was developed.