

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵՎ ԴԵՂԱԳՈՐԾԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ
ԳԻՏԱՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԿԵՆՏՐՈՆ

ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ ՆԱՐԻՆԵ ՀԱՄԼԵՏԻ

**ԷՄՈՒԼԳԱՏՈՐ ՉՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏՍՍ – ՋՈՒՐ ՍՏՏՏԻԿ
ՀԱՍՏԱԿԱՐԳՈՒՄ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԶՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՆԵՐԻ
ՄԻՆԵՐԱՆՈՒՄԻ ԲԱՂԱԴՐԱՏՈՄՍԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄ**

Բ.00.06-«Բարձրամոլեկուլային միացություններ» մասնագիտությամբ քիմիական
գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի հայցման
ատենախոսության

ՄԵՂՍԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ – 2017

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ЦЕНТРА ОРГАНИЧЕСКОЙ И
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

НАРИНЕ ГАМЛЕТОВНА ГРИГОРЯՆ

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

АВТОРЕФЕРАТ

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

ԵՐԵՎԱՆ – 2017

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական և դեղագործական քիմիայի գիտատեխնոլոգիական կենտրոնում

Գիտական ղեկավար՝

քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ.

Մ.Ա.Հովհաննիսյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

քիմ. գիտ. դոկտոր

Ս.Գ.Գրիգորյան

քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ.

Ս.Հ.Սարգսյան

Առաջատար կազմակերպություն՝

Երևանի պետական համալսարան

Ատենախոսության պաշտպանությունը կայանալու է 2017 թ. հունիսի 16-ին ժամը 15⁰⁰ -ին ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական և դեղագործական քիմիայի գիտատեխնոլոգիական կենտրոնում գործող ՀՀ ԲՈՀ-ի Քիմիայի 010 մասնագիտական խորհրդի նիստում (0014, ք. Երևան, Ազատության պող., 26):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ ՕԴԲԳՏԿ-ի գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 2017 թ. մայիսի 16-ին:

Մասնագիտական խորհրդի գիտնական

քարտուղար, ք.գ.թ.

Գ.Մ. Մակարյան

Тема диссертации утверждена в Научно-технологическом центре органической и фармацевтической химии НАН РА

Научный руководитель:

доктор хим. наук, проф.

А. А.Оганесян

Официальные оппоненты:

доктор хим. наук,

С.Г.Григорян

доктор хим. наук, проф.

С.А.Саркисян

Ведущая организация:

Ереванский государственный университет

Защита диссертации состоится 16-го июня 2017 г. в 15⁰⁰ часов на заседании Специализированного совета ВАК 010 по химии, действующего в Научно-технологическом центре органической и фармацевтической химии НАН РА (0014, г. Ереван, пр.Азатутян, 26).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НТЦ ОФХ НАН РА.

Автореферат разослан 16-го мая 2017 г.

Ученый секретарь специализированного совета, к.х.н.

Г.М.Макарян

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. На основе таких дисперсий получают современные лекарства и иммунодиагностические препараты, определяют пропускание и другие физико-химические свойства биологических мембран и пленок.

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. 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. Для разработки синтеза ВДП с определенной химической структурой поверхности частиц становится важным и актуальным выяснить наблюдаются ли подобные закономерности при полимеризации полярных мономеров, растворимость которых в воде позволяет 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 инициирования полимеризации в мономерной фазе.

Практическая ценность работы. Разработаны рецепты и методы синтеза безэмульгаторных незаряженных водных дисперсий полимеров, которые могут быть применены в биотехнологии получения иммунодиагностикумов 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 Material (Batumi, 2015).

Объем и структура работы. 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.

1. Полимеризация в статической системе ВА – водный раствор персульфата калия

Полимеризация в статической системе ВА – водный раствор персульфата калия проводился в U – образных пробирках, в которых с одной стороны на 0.4 % – ный водный раствор персульфата калия осторожно наносился мономер, а с другой – брались пробы для анализа. Температура опытов 60 °С.

По ходу полимеризации, проводились фотонаблюдение за системой и спектрофотометрическое измерение мутности водной фазы (образование дисперсных частиц сопровождается помутнением водной фазы).

В статической системе мономер – вода в результате диффузионных и полимеризационных процессов возникает градиент плотности по высоте водной фазы, что позволяет оценить плотность дисперсных частиц. Для более точной оценки плотности частиц, было необходимо увеличение градиента плотности. С этой целью в систему вводился метанол.

Спирт в систему вводился разными способами. В первой серии опытов метанол первоначально был растворен в водной фазе, во второй серии, вместе с мономером, был осторожно наложен на поверхность водной фазы.

В первой серии опытов, независимо от того была ли первоначально водная фаза насыщена мономером или ВА туда поступал путем диффузии, введение в систему метанола существенно сокращала продолжительность индукционного периода помутнения водной фазы. Пробы были взяты из средней части водной фазы. Фиксировалось время достижения 10 %-ной мутности. Результаты измерения индукционного периода помутнения водной фазы для разных систем представлены на рис. 1. Данные рис.1 показывают, что введение спирта в систему заметно сказывается на скорости образования дисперсных частиц. Кинетический эффект, возможно, связан с увеличением растворимости мономера в воде.

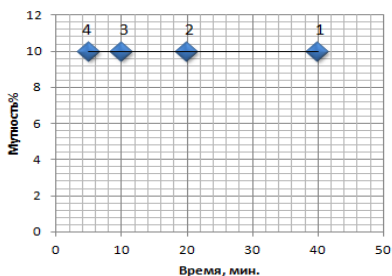


Рис. 1. Индукционный период помутнения средней части водной фазы в статической системе ВА – вода.

Состав водной фазы: 1- 30 мл 0.4 %-ного водного растворе ПК; 2- 30 мл 0.4 %-ого водного растворе ПК насыщенный ВА; 3-15 мл 0.4 %-ого растворе ПК + 15 мл метанола; 4-15 мл 0.4 %-ого раствора ПК насыщенный ВА + 15 мл метанола.

Во второй серии опытов статическая система задавалась путем поочередного наложения спирта и ВА на 0.4 %-ный водный раствор персульфат калия. Плотность водной фазы была равна 1.0082 г/см^3 , высота 10 см. 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 плотности в этих сериях опытов проводились при температуре 25°C . Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Плотности разных зон водной фазы (г/см^3) в статической системе ВА – 0.4 % водный раствор персульфата калия в момент появления мутности в водной фазе.

Нижняя зона водной фазы	Средняя зона водной фазы	Верхняя зона водной фазы	Плотность поливинилацетата
0.98	0.92	0.87	1.15

Из данных таблицы следует, что в начальной стадии формирования дисперсных частиц, их плотность намного меньше плотности ПВА и они являются микрокаплями мономера с возможным содержанием спирта и полимерных молекул. Топологическая картина помутнения водной фазы приведена на рис. 2.

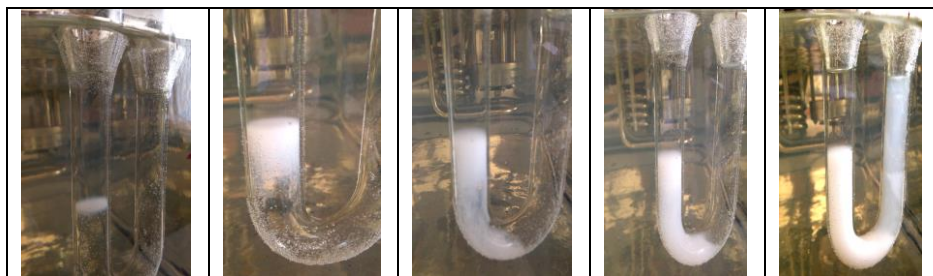


Рис. 2. Топологическая картина помутнения водной фазы в системе раствор винилацетата в метаноле – 0,4 % водный раствор персульфата калия в разные промежутки времени наблюдения.

На рис. 2 четко видна динамика развития процесса: дисперсные частицы, зарождающиеся в процессе полимеризации, сначала локализируются в узкой зоне водной фазы, вблизи границы раздела фаз мономер – вода, затем постепенно погружаются вглубь водной фазы.

Результаты измерения плотности и топологическая картина на рис. 2 свидетельствуют о том, что, несмотря на большую вероятность полимеризации ВА в воде, процесс генерации дисперсной мономерной фазы протекает за счет реакций полимеризации протекающих на границе раздела фаз мономер – вода.

Данные табл. 1 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 выдерживании системы. Полимеризация проводилась в установке, позволяющей брать пробы из разных зон водной фазы. Результаты измерения плотности показывают, что при полимеризации в статической гетерогенной системе мономер – вода, в течение всего процесса формирования дисперсной фазы, по высоте водной фазы сохраняются градиент концентрации мономера и, тем самым, сохраняются неодинаковые условия формирования дисперсных частиц. Для решения этой проблемы было необходимо максимально сузить толщину водной фазы и расширить поверхность границы раздела фаз.

На рис. 4 представлена разработанная нами установка статической полимеризации, в которой минимизирован градиент концентрации путем резкого расширения поверхности раздела фаз мономер – вода и доведения до минимума высоты водной фазы.

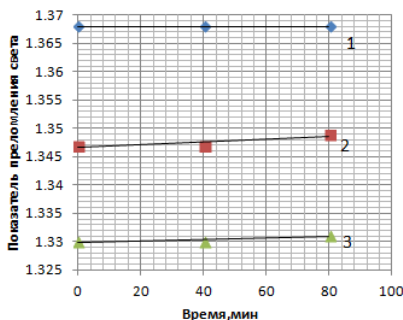


Рис. 3. Показатель преломления света разных зон гетерогенной системы мономер – вода во времени, после начала помутнения водной фазы: 1 – мономерная фаза; 2 – водная фаза в непосредственной близости границы раздела фаз; 3 – нижняя зона водной фазы.

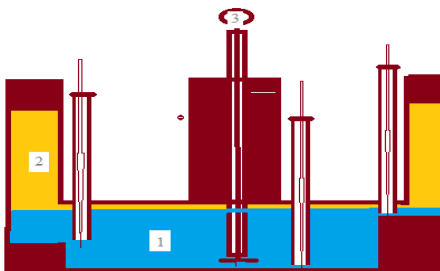


Рис. 4. Схема установки статической полимеризации двухфазной системы мономер – вода: 1 – водная фаза; 2 – мономерная фаза; 3 – механическая мешалка.

Результаты вышеприведенных опытов позволили установить, что в гетерогенной безэмульгаторной системе мономер – вода, независимо от природы мономера, реакции полимеризации, протекающих на границе раздела фаз, диспергируют мономерную фазу в воде. В системе стирол – вода, этот процесс считается начальной стадией зарождения ПМЧ. Однако, при полимеризации ВА, имеется большая вероятность образования полимерных молекул в водной фазе и зарождения дисперсной фазы путем ассоциации этих молекул. Известно, что в гетерогенной системе стирол – вода, процесс генерации дисперсной мономерной фазы протекает за счет теплоты реакции присоединения мономера к растущему радикалу. Однако, диспергирование гетерогенной системы жидкость – жидкость может протекать также, за счет тепловых эффектов других химических реакций, а в данной системе, за счет теплоты других элементарных актов полимеризации.

Для выяснения этих вопросов, исследовался процесс диспергирования статической системы мономер – вода, 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, начинались после примерно 60 мин наблюдения. На рис. 5 приведены 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.

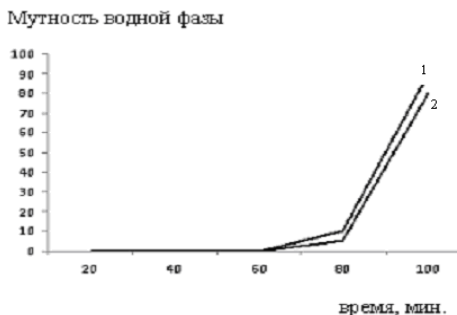


Рис. 5. Зависимость индукционного периода помутнения водной фазы в системе стирол – водный раствор ПК от состава фаз.

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

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.

На рис. 6 представлены фотоснимки пробирок двух систем после 10 суток 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.

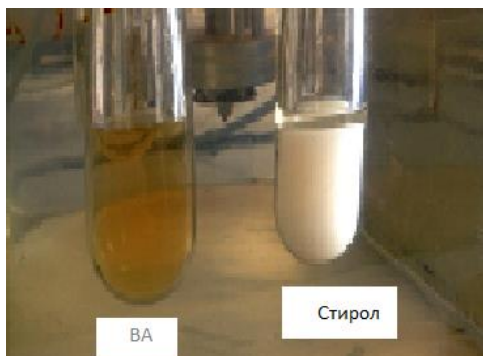


Рис. 6. Статические системы мономер – водный раствор персульфата калия, содержащие гидрохинон в мономерной фазе, после 10 суток термостатирования при 60 °С.

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

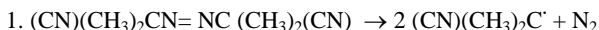
Полученные результаты дают возможность предположить, что при дальнейшем исследовании формальной кинетики полимеризации в присутствии ингибиторов и других передатчиков цепей, можно синтезировать разные наборы безэмульгаторных водных дисперсий полимеров.

Безэмульгаторные латексы ВА, синтезированные в присутствии персульфата калия, в отличие от полистирольных безэмульгаторных латексов, синтезированных в аналогичных условиях, были не стабильны. Согласно литературным данным, при полимеризации ВА в водном растворе персульфата калия длина полимерных цепей может достигать до 300 мономерных звеньев. Для получения стабильных латексов необходимо найти такие условия, при которых растущие радикалы с сульфат концевыми группами, приобретая определенный гидрофильно – липофильный баланс (ГЛБ), адсорбировались бы на поверхности дисперсных частиц. Такие условия могут выполняться, когда частота диффузионного столкновения растущего радикала с дисперсными частицами будет превышать скорость роста цепи. 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 на поверхности дисперсных частиц не может конкурировать с реакциями роста цепи, и для синтеза безэмульгаторных стабильных латексов в статической системе ВА – вода, нужен поиск иных иницирующих систем, а также методов позволяющих каким-то образом контролировать поступление мономера в водную фазу.

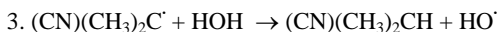
2. Иницирование полимеризация в статической системе ВА – вода динитрилом азоизомаслянной кислоты

Для решения указанных выше проблем, исследовалась возможность иницирования полимеризации динитрилом азоизомаслянной кислоты (ДАК). Предполагалось, что в статической системе мономер – вода, иницирование полимеризации, в пограничном слое мономер – вода можно будет осуществить путем диффузии молекул ДАК в водную фазу.

Термический распад ДАК на диметилцианметильные радикалы протекает по моно-молекулярному механизму и не зависит от природы растворителя:



В статической системе, при диффузионном поступлении молекул ДАК и винилацетата в водную фазу, диметилцианметильные радикалы будут взаимодействовать как с молекулами мономера, так и с молекулами воды:



где М – молекула мономера, $^\cdot$ - знак радикала.

В результате реакции 3 полимеризация ВА в водной фазе может иницироваться гидроксильными радикалами, в результате чего могут образоваться поверхностноактивные олигомеры с ОН концевыми группами:



Диффузия ДАК в водную фазу и иницирование полимеризации осуществлялись в трехфазных системах ВА – вода – порошок ДАК и ВА – вода – раствор ДАК в метаноле.

В первой серии опытов, в U – образных пробирках на водную фазу с одной стороны наслаивался ВА, а с другой – порошок ДАК. Опыты проводились при температуре 60 °С.

В исследуемой системе, после примерно 9 ч термостатирования системы, наблюдалось помутнение водной фазы вблизи границы раздела фаз ВА – вода. Схематически, эта картина представлена на рис. 7. Одновременно в системе наблюдалось погружение вглубь водной фазы фрагментов ДАК и медленное помутнение всего объема водной фазы. Эти процессы наглядно видны на фотоснимке полимеризационной установки (рис. 8.). Погружение фрагментов ДАК свидетельствовало о том, что молекулы ВА, достигшие до границы раздела фаз ДАК – вода, полимеризуются на поверхности фрагментов инициатора.

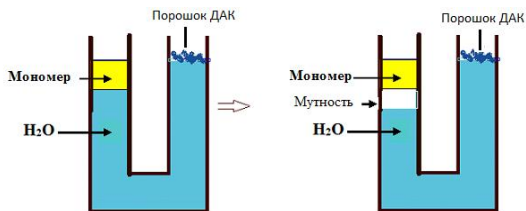


Рис. 7. Топологическая схема помутнения водной фазы в трехфазной системе мономер – вода – порошок ДАК.

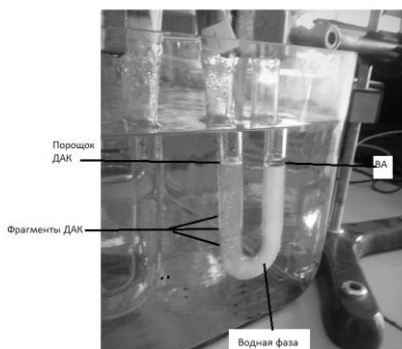


Рис. 8. Появление мутности и фрагментов ДАК в водной фазе.

Опыты в системе мономер – вода – порошок ДАК позволили установить топологическую картину диффузионных процессов и возможность инициирования полимеризации маслорастворимым инициатором.

Во второй серии опытов ДАК вводился в систему в виде раствора в метаноле: на водную фазу с одной стороны наслаивался ВА, а с другой – насыщенный раствор ДАК в метаноле. В этих сериях опытов, из пробирок брались пробы и измерялась вязкость верхней зоны водной фазы со стороны ВА – вода. Вязкость оценивалась измерением времени истечения раствора (t) в вискозиметре Уббелюде. Результаты измерения t приводятся на рис. 9. Как видно из рисунка, вязкость водной фазы во времени увеличивается. Увеличение вязкости не сопровождалось помутнением среды, что свидетельствовало о накоплении в водной фазе растворимых в воде олигомеров. Изменение вязкости мономерной фазы за время проведения опытов не наблюдалось.

Возможность получения стабильных полимерных дисперсий в изучаемой системе во многом будет зависеть от ГЛБ синтезирующихся в водной фазе олигомеров, который в свою очередь зависит от природы концевых групп и от числа мономерных звеньев в олигомерных молекулах.

Расчетные значения этой зависимости приводятся в табл. 2. Расчет проводился по известной формуле Дэвиса:

$$\text{ГЛБ} = 7 + nA - mB$$

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.

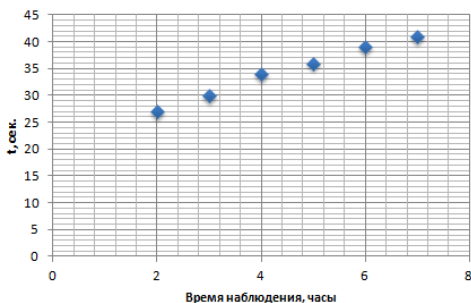


Рис. 9. Зависимость вязкости водной фазы от времени термостатирования (наблюдения) системы. t – время истечения проб водной фазы в вискозиметре.

Таблица 2

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

n	ГЛБ олигомеров ВА с одной концевой ОН группой	ГЛБ олигомеров ВА с двумя ОН группами
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 литературным данным, стабилизирующими свойствами обладают вещества, значения ГЛБ молекул которых находятся в пределах 5 – 20. Расчетные значения ГЛБ олигомеров приведенные в табл. 2 показывают, что в статической системе ВА – вода, при инициировании полимеризации маслорастворимым инициатором, стабильные безэмульгаторные латексы можно получить при малой вероятности реакции роста цепи и при большой вероятности инициирования полимеризации гидроксильными радикалами. Для создания таких условий исследовались системы, содержащие минимальное и максимальное количество ВА в водной фазе. Полимеризация проводилась в двухфазной системе ВА – (вода + насыщенный раствор ДАК в метаноле).

Проводились две серии опытов. В первой серии, вода первоначально была насыщена мономером. Во второй серии концентрация мономера в водной фазе в начале полимеризации была равна нулю. Измерения индукционных периодов помутнения водных фаз для обеих систем дали одинаковый результат, что свидетельствовало о лимитирующей роли диффузионных стадий в физико – химическом процессе формирования дисперсной фазы. По этой причине измерения помутнения водной фазы при других концентрациях мономера не проводились.

Фотоснимки полученных дисперсий после 24 ч термостатирования системы представлены на рис. 10а. На рис. 10б представлены фотоснимки полученных дисперсий, после 10 – и дневного хранения при комнатной температуре. Как видно из рисунка 10б, дисперсия полученная без предварительного растворения ВА в водной фазе (пробирка 2) была довольно стабильна, тогда как в дисперсии второй серии (пробирка 1) за 10 дней, полимер полностью отделился из водной фазы.

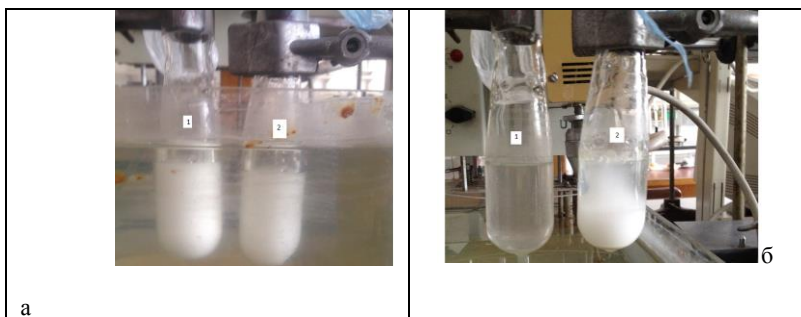


Рис. 10. ВДП, полученные при полимеризации ВА в системе мономер – водная фаза (ДАК в спирте и в воде):

- 1 – водная фаза в начале полимеризации была насыщена мономером;
- 2 – мономер в водной фазе в начале полимеризации отсутствовал.

Проводены электрономикроскопические фотоснимки ВДП, синтезированных по рецепту ВА – (вода + насыщенный раствор ДАК в метаноле). На рисунках 11 и 12 представлены электрономикроскопические фотоснимки полученных дисперсий после 24 часового термостатирования и после 30-и дневного хранения системы. Как видно из рисунков в процессе хранения размеры частиц и их распределение по диаметру существенно меняются. Электрономикроскопические исследования позволяют заключить, что разработанные методы, 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.

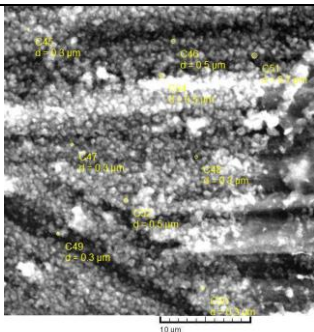


Рис. 11. Электронные фотоснимки ПВА латексов после 24 ч термостатирования. ПВ

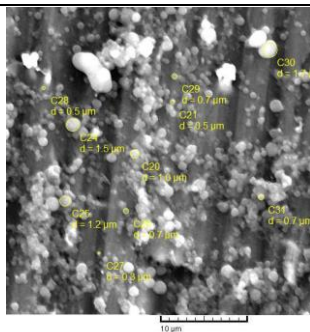


Рис. 12. Электронный фотоснимок ПВА латексов после 24 ч термостатирования и 30 дневного хранения.

Из полученных результатов следует, что при разработке конкретных рецептов полимеризации, в статической системе не целесообразно предварительно растворять ВА в водной фазе, а ДАК нужно ввести в водную фазу в виде раствора в спирте.

В исследуемых нами системах, помимо полимеризационных процессов, протекающих на границе раздела фаз мономер – вода, имелась вероятность диффузии молекул ДАК в мономерную фазу и иницирование полимеризации в массе мономера. Можно было предположить, что полимеризация в объеме мономерной фазы могла повлиять на процесс диспергирования системы. Для проверки этого предположения исследовался процесс помутнения водной фазы в системе раствор ДАК в винилацетате – вода. После 3 ч термостатирования системы, мономерная фаза превратилась в вязкий раствор полимера в своем мономере, а за это время изменения оптической плотности в водной фазе не наблюдались.

Обобщая результаты исследований полимеризации в статической системе ВА – вода иницированной ДАК, можно сделать заключение, что стабильные латексы можно получить в системе, в которой ДАК первоначально введен в водную фазу в виде раствора в метаноле и при отсутствии мономера в водной фазе.

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 реакцию 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 и высокостабильных полистирольных латексов в статической системе мономер – вода, которые могут быть использованы для получения иммунодиагностических препаратов и других веществ медицинского назначения.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Григорян Н. Г. // Топология безэмульгаторной полимеризации в статической гетерогенной системе винилацетат - вода.// Хим. ж. Армении, 2014, т. 67, N 4, с. 491- 495.
2. Оганесян А. А., Григорян Г. К., Григорян Н. Г., Надарян А.Г. К механизму образования латексных частиц при безэмульгаторной полимеризации винилацетата в статической гетерогенной системе мономер - вода. Материалы IV Научной конференции Армянского химического общества (с международным участием) “Достижения и проблемы”. Ереван-Ванадзор, 2014 г., с. 78.
3. Novhhannisyanyan A.A., Grigoryan G. K., Grigoryan N. G. On the mechanism of latex particles formation in polymerization in heterogeneous monomer - water system. 4th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials. Batumi, 2015, p. 60.
4. Oganesyanyan 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.
5. Novhhannisyanyan 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., 2015, v. 9, N 5, p. 363-368.
6. 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.

ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ ՆԱՐԻՆԵ ՀԱՄԼԵՏԻ

ԷՍՈՒԼԳԱՏՈՐ ՉՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ - ԶՈՒՐ ՍՏԱՏԻԿ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԶՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՄԱՆ ԲԱՂԱԴՐԱՏՈՄՍԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄ

ԱՄՓՈՓԱԳԻՐ

Ատենախոսական աշխատանքում ուսումնասիրվել է պոլիմերային ջրային դիսպերսիաների առաջացման կինետիկան և տոպոլոգիան էմուլզատոր չպարունակող վինիլացետատ-ջուր ստատիկ համակարգում, երբ պոլիմերումը հարուցվում է ջրալուծ հարուցիչով՝ կալիումի պերսուլֆատով: Այս ուսումնասիրությունների նպատակն էր պարզել, թե որքանով են հիդրոֆոբ մոնոմերի՝ ստիրոլի համար ստացված կինետիկ և տոպոլոգիական արդյունքները վերարտադրվում, երբ որպես մոնոմեր օգտագործվում է պոլյար խմբեր պարունակող մոնոմեր, որը բավական մեծ քանակությամբ լուծվում է համակարգի ջրային ֆազում և հավանական է դարձնում պոլիմերային մոլեկուլների առաջացումը հենց այդ ֆազում: Նման հնարավորությունն էապես կարող է փոխել դիսպերս համակարգի առաջացման մեխանիզմը, քանի որ ստիրոլի դեպքում այն տեղի է ունենում միջֆազային շերտում ընթացող պոլիմերման ռեակցիաներից անջատված ջերմության հաշվին:

Պոլիմերային ջրային դիսպերսիաների կիրառությունը գիտության և տեխնիկայի այս կամ այն բնագավառում պայմանավորված է դրանց կոլոիդ պարամետրերով, որոնք էլ իրենց հերթին պայմանավորված են ռեակցիոն համակարգի բաղադրանյութերի բնույթով: Մեր կողմից ուսումնասիրվել է այդ պարամետրերի ազդեցությունը մակրոմոլեկուլների և դիսպերս մասնիկների առաջացման էլեմենտար ակտերի վրա, նպատակ ունենալով այդ ճանապարհով գտնել պայմաններ, տրված հատկություններով օժտված դիսպերս համակարգեր սինթեզելու համար: Ուսումնասիրվել է դիսպերս մասնիկների առաջացման մեխանիզմը վինիլացետատ – ջուր ստատիկ հետերոգեն համակարգում, պոլիմերումը՝ տարբեր բնույթի հարուցիչներով և մեթոդներով հարուցելու դեպքում: Կինետիկական և տոպոլոգիական ուսումնասիրությունների արդյունքներից պարզվել է, որ ինչպես ստիրոլ – ջուր, այնպես և վինիլացետատ – ջուր հետերոգեն համակարգում մոնոմեր – ջուր միջֆազային շերտում ընթացող պոլիմեր-

ման ռեակցիաները տրոհում են համակարգը, առաջացնելով էմուլսիա: Սակայն, ի տարբերություն պոլիստիրոլային դիսպերսիաների, էմուլգատորի բացակայությամբ և կալիումի պերսուլֆատով սինթեզված պոլիվինիլացետատային դիսպերսիաներն անկայուն են և պոլիմերը տարանջատվում է միջավայրից:

Էմուլգատորի բացակայության պայմաններում սինթեզված պոլիմերների ջրային դիսպերսիաների կայունությունը պայմանավորված է ջրում սինթեզվող օլիգոմերների հիդրոֆիլ - հիդրոֆոբ բալանսով և պոլիմերների մոլեկուլների ծայրային խմբերով, որոնք իրենց հերթին պայմանավորված են հարուցիչի բնույթով և ջրում առաջացող օլիգոմերների պոլիմերման աստիճանով: Մեր կողմից կատարված կինետիկական չափումների և օլիգոմերների հիդրոֆոբ-հիդրոֆիլ բալանսի տեսական հաշվարկների արդյունքներով հնարավոր է եղել պարզել, որ վինիլացետատի լուծելիությունը ջրում թույլ է տալիս շղթայի աճը մինչև 300 մոնոմերային օղակ և, որ նման օլիգոմերներն օժտված չեն էմուլսիաները կայունացնող հատկությամբ: Միաժամանակ պարզվել է, որ պոլիմերային դիսպերս մասնիկները կարող են գոյանալ ջրային ֆազում լուծված վինիլացետատի պոլիմերման հետևանքով առաջացած պոլիմերային մոլեկուլների հոմոգեն նուկլեացման մեխանիզմով: Ստացված արդյունքներից հետևում էր, որ մոնոմեր – ջուր ստատիկ համակարգում վինիլացետատի կայուն դիսպերսիաներ սինթեզելու համար անհրաժշտ էր որոնել նոր ինիցող համակարգեր և մշակել մեթոդներ, ջրային ֆազում մոնոմերի քանակությունը կարգավորելու համար: Այս խնդիրը լուծելու համար օգտագործվել է յուղալուծ հարուցիչ, որը միջավայր է ներմուծվել ինչպես դիֆուզիոն, այնպես էլ և մեթանոլում լուծված վիճակում: Որպես հարուցիչ օգտագործվել է ազդիզոկարագաթթվի դինիտրիլը, որի մոլեկուլների տրոհումից առաջացած ռադիկալներն, ինչպես ցույց են տվել պոլիմերների ԻԿ սպեկտալ ուսումնասիրությունները, փոխազդելով ջրի մոլեկուլների հետ առաջացրել են հիդրօքսիլ ռադիկալներ, որոնք էլ հանդիսացել են պոլիմերման հարուցիչներ: Նման համակարգերի համար մշակվել են բաղադրատոմսեր և մեթոդներ, որոնք հնարավորություն են տվել կարգավորել մոնոմերի դիֆուզիոն ներմուծումը ջրային ֆազ և սինթեզել որոշակի կայունությամբ տարբեր տրամագծերի և բաշխվածության պոլիվինիլացետատային ջրային դիսպերսիաներ:

NARINE HAMLET GRIGORYAN

DEVELOPMENT OF RECIPES FOR THE SYNTHESIS OF AQUEOUS POLYMER DISPERSION IN EMULSIFIER - FREE STATIC VINYL ACETATE - WATER SYSTEM

SUMMARY

This thesis is devoted to the study of the topology and formal kinetics of the formation of dispersed particles in different initial states of static vinyl acetate - water systems. The main method of synthesis of aqueous dispersion of polymers (APD) is emulsion polymerization.

The theory that describes an emulsion polymerization mechanism is far to be perfect. For this reason the synthesis of APD with the specified colloidal parameters, is mainly carried out by intuitively selected recipes.

Currently, APD synthesis successfully is carried out in monomer - water static heterogeneous systems without emulsifiers.

Kinetics and topology of APD formation in emulsifier - free monomer - water heterogeneous static system are well investigated in the case of polymerization of the hydrophobic styrene monomer initiated by potassium persulfate.

It is shown that in the polymerization process, the latex particles are formed at the monomer - water interface in the form of monomer microdroplets and settle down in an aqueous phase.

A hypothesis was put forward, according to which the work needed to disperse the monomer is provided by the heat of the chain propagation reaction. For the APD synthesis with specific chemical structure of the particles' surface it is important to determine whether similar patterns are observed during the polymerization of polar monomers solubility of which allows the formation of large polymer molecules in the aqueous phase. In the thesis vinyl acetate was used as a polar monomer.

The possibility of ADP using in a particular field of science and technology is primarily determined by its colloidal properties, which in its turn are determined by the nature of the components and physicochemical parameters of the reaction system. Establishment of the effect of these parameters on the formation of macromolecules and dispersed particles is the main task, the solution of which depends on the ability to develop technological recipes for polymerization in mo-

monomer - water heterogeneous system, and to synthesize ADP with desired performance characteristics. The solution of this problem in the polymerization of vinyl acetate in heterogeneous monomer - water static systems is the main aspect of this work.

It is shown that although probability of vinyl acetate polymerization in water is high, the formation of a dispersed monomer phase occurs mainly as a result of polymerization reactions styrene - water system, this process is considered to be the initial stage of the creation of the dispersed polymer particles.

However, as we mentioned above, during polymerization of VA, there is a high probability of formation of polymer molecules in the aqueous phase and the nucleation of the dispersed phase, is a result of the association of these molecules. The possibility of such formation mechanism of dispersed particles is indicated by instability of the resulting latex.

Numerical calculations that were performed in the thesis show that in the polymerization of vinyl acetate in an aqueous solution of potassium persulfate, the length of the polymer chains may grow up to 300 monomer units.

These results demonstrate that in a static free emulsifier VA - water system, for the synthesis of stable latexes it is necessary to search other initiating systems, and to develop the techniques of controlling the diffusion of monomer to the aqueous phase.

To solve these problems, we investigated the possibility of initiating polymerization by oil soluble initiator (azobisisobutyronitrile - AIBN). It was assumed that in a static monomer - water system initiation can be achieved by diffusion of initiator's molecules into the aqueous phase. We applied different input methods for initiator and monomer into the aqueous phase.

As a result of these studies, we have developed synthesis recipes of stable, emulsifierfree latexes in monomer - water static system.