

**Міністерство освіти України**  
**Державний університет “Львівська політехніка”**

На правах рукопису  
УДК 547.463;  
541.64; 678.621.792

**Варваренко Сергій Миколайович**

**Формування водних полімерних дисперсій на основі**  
**гідропероксидного мономеру**  
**2-гідроперокси-2-метилгексен-5-іну-3**

02.00.06. хімія високомолекулярних сполук

**Автореферат**  
**дисертації на здобуття вченого ступеня**  
**кандидата хімічних наук**

**Львів — 1996**



Робота виконана на кафедрі органічної хімії  
Державного університету "Львівська політехніка".

Наукові керівники:

Заслужений діяч науки і техніки України,  
професор, доктор хімічних наук С.А.Воронов  
Старший науковий співробітник, кандидат хімічних наук Є.М.Кісельов

Офіційні опоненти:

Професор, доктор хімічних наук М.М.Солтис  
Старший науковий співробітник, кандидат хімічних наук О.О.Кірічек

Провідна установа:

Інститут фізичної хімії ім.Л.В.Пісаржевського НАН України

Захист відбудеться "14" жовтня 1996 р. о 15<sup>00</sup> на засіданні спеціалізованої  
вченої ради Д 068.36.05 при Державному університеті "Львівська політехніка" за  
адресою 290646, Львів-13, пл.св.Юра, 3/4, аудиторія 339.

З дисертацією можна ознайомитись в науково-технічній бібліотеці Державно-  
го університету "Львівська політехніка" (м.Львів, вул.Професорська, 1).

Автореферат розісланий "В" вересня 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,

Професор, доктор хімічних наук

Федорова В.О.

## Загальна характеристика роботи

Актуальність. Водні дисперсії полімерів є одним з важливих продуктів хімічної промисловості і широко застосовуються в різноманітних галузях народного господарства. Вони є проміжним продуктом в виробництві синтетичних каучуків, матеріалом для обробки в шинній і шкіряній промисловості, зв'язуючим агентом при створенні будівельних матеріалів, сировиною для отримання клеєвих композицій, полімерних плівок і т.д.

Останнім часом особливу цінність полімерні дисперсії набувають в прикладній фізиці, медицині, біології. Латекси з визначеним діаметром частинок стали застосовуватись в якості калібрувальних еталонів для оптичних приладів. В медицині вони використовуються в імунодіагностиці, при створенні перев'язочних матеріалів, керованому транспорті ліків.

Можливість застосування водної дисперсії полімерів в тій чи іншій області науки і техніки визначається як молекулярними характеристиками полімерів так і фізико-хімічними параметрами дисперсної системи, які зумовлені кінетикою полімеризації і механізмом утворення частинок дисперсії. Тому встановлення топохімії і механізму елементарних стадій процесів формування макромолекул і дисперсних частинок є одною з основних задач, від вирішення якої залежить можливість керування процесом полімеризації в гетерогенних системах в цілому і отримання водних дисперсій полімерів із заданими експлуатаційними властивостями.

Метою роботи є вивчення закономірностей гомополімеризації гідропероксидного мономеру 2-гідроперокси-2-метилгексен-5-іну-3 (ГМ) в воді та впливу елементарних актів полімеризації на формування частинок і здійснення синтезу полімерних дисперсій із заданими властивостями.

### Наукова новизна.

- вивчено розпад гідропероксидного фрагменту в водній фазі; ідентифіковано продукти розпаду; побудовано кінетичну модель розпаду із врахуванням як особливостей будови гідропероксидного мономеру, так і особливостей води як розчинника;
- вивчено особливості ініціювання в водному середовищі та природу ініціюючого радикалу; побудовано математичну модель процесу; розраховано ефективність ініціювання;
- вивчено закономірності дисперсійної полімеризації ГМ в водному середовищі; показані особливості досліджуваної полімеризації, які пов'язані з особливостями будови молекули ГМ (об'єднання в одній молекулі гідропероксидної групи та подвійного зв'язку); створено кінетичну модель полімеризації ГМ в водному середовищі, при цьому проведено порівняння кінетичних моделей створених для квазістаціонарних та нестационарних умов відносно сумарної концентрації радикалів;
- показано, що процес зародження частинок проходить шляхом гомогенної нуклеації через утворення молекул олігомеру з критичним ступенем полімеризації; проведено аналіз протікання гомогенної нуклеації через створення перекоцентрації олігомеру в неперервній фазі і показано неспроможність такого механізму описати процес; виведено адекватне рівняння швидкості зародження частинок;

- показано, що роль стабілізатора в досліджуваній системі відіграє ГМ, і особливості формування дисперсії пов'язані із стабілізацією ним дисперсної фази;
- показано, що формування частинок дисперсної фази після зародження відбувається шляхом флокуляції обмеженої стабілізатором; розглянуто динаміку протікання процесу флокуляції та виведене рівняння швидкості флокуляції;
- побудовано статистичну математичну модель процесу дисперсійної полімеризації, проведено її комп'ютерну реалізацію та показано її адекватність експериментально отриманим даним;
- вивчено закономірності утворення полімерних дисперсій в залежності від умов синтезу; визначено умови синтезу полімерних дисперсій з вузьким розподілом частинок по розмірах.

**Практична цінність.** В результаті проведених робіт встановлено умови відтворюваного синтезу полімерних дисперсій з вузьким розподілом частинок по розмірах, придатних для імунохімічних досліджень.

**Апробація роботи.** Основні матеріали дисертації доповідались (опубліковані в матеріалах конференцій) на VI Республіканської конференції по ВМС (Київ, 1988); Всесоюзної конференції "Радикальная полимеризация" (Горький, 1989); IX Всесоюзної конференції по химии органических и элементарорганических гидропероксидов (Горький, 1990); Всесоюзної н.-т. конференції "Повышение качества и надежности резинотканевых и резинометаллических материалов и изделий на их основе" (Днепропетровск, 1988); на міжнародних конференціях та симпозиумах: International symposium on polymers (Cambridge, 1993); International Symposium "Polymers at the phase boundary" (Lviv, 1994); International symposium on polymers "POLYMEX-93" (Mexico, 1993); IX International conference on organic synthesis (Montreal, 1992).

**Публікації.** Основний зміст дисертаційної роботи викладений у 13 публікаціях (1 патент, 4 статті, 8 тез доповідей).

Особистий внесок дисертанта полягає в самостійному виконанні експериментальної частини та обробці даних експерименту, формулюванні основних висновків.

### **Об'єм і структура роботи**

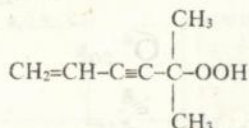
Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти глав, висновків, списку літератури. В першій главі зроблено аналіз літературних даних з питань формування полімерних дисперсій. Розглянуто різні підходи і відмінності в моделях. В другій главі охарактеризовано об'єкти дослідження та описано методики аналізів і експериментів. В цій же главі наведено первинні кінетичні дані. Третя глава присвячена розгляду результатів повнофакторних експериментів по вивченню впливу умов проведення процесу на характеристики утворених дисперсій. Розглянуто особливості формування полімерних частинок при полімеризації ГМ у воді. У четвертій главі досліджено кінетику розпаду ГМ та кінетичні закономірності ініціювання полімеризації в водному середовищі. Побудовано математичні моделі вказаних процесів та схеми їх протікання. У п'ятій главі розглядаються закономірності полімеризації ГМ в водному се-

редовищі в присутності частинок дисперсної фази, закономірності флокулятивних процесів, обґрунтований механізм гомогенної нуклеації. Запропоновано рівняння швидкості нуклеації і математичну модель процесу в цілому.

Робота викладена на 127 сторінках друкованого тексту, містить 14 таблиць, 59 малюнків. Бібліографічний список містить 115 найменувань.

### Зміст роботи

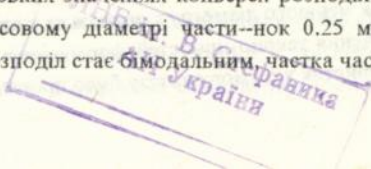
— Об'єктом дослідження було обрано гідропероксидний мономер 2-гідроперокси-2-метилгексен-5-ін-3 (ГМ):

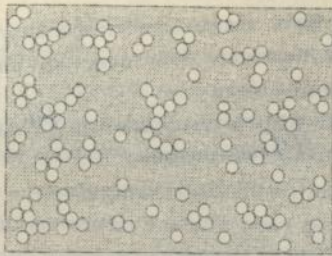


Вихідний ГМ синтезували та очищали по відомій методиці (розробленій на кафедрі органічної хімії ДУ "ЛП"). Для приготування дисперсії використовували дегазовану дистильовану воду. Концентрацію гідропероксидних груп визначали за допомогою амперометричного титрування з двома платиновими електродами, що мають здатність поляризуватися (точність визначення складає 0.8%). Концентрацію ГМ, як мономера визначали методом ультрафіолетової спектроскопії на приладі "Specord UV-VJS M-40" (точність визначення — 1.6%). Бромне число встановлювали бромометрією з визначенням надлишкового броду фотоколориметричним методом (точність визначення — 1.6%). Молекулярну масу визначали методом криоскопії та ізотопної перегонки. Розподіл частинок по розміру отримували на приладі "Malvern Autosizer", а також через обробку мікрофотографій, отриманих шляхом електронної мікроскопії. Для ідентифікації продуктів в роботі використовувались ЯМР та ІЧ-спектроскопії.

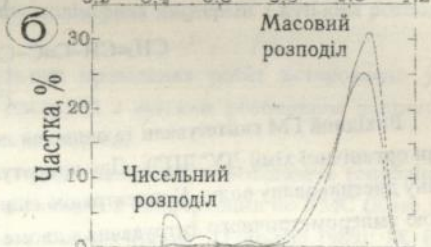
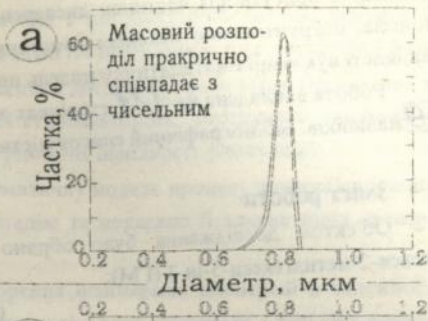
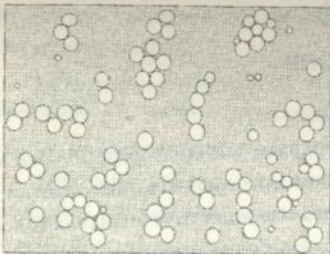
Основною причиною утворення полімерної дисперсії на основі ГМ є те, що він а також його олігомери, є обмежено розчинними у воді. В роботі проводились дослідження при початкових концентраціях ГМ 0.05 - 0.22 моль/дм<sup>3</sup> (в цих межах розчин залишається істинним в інтервалі досліджуваних температур, що дозволяє реалізувати дисперсійну полімеризацію з гомогенним частинкоутворенням).

В результаті полімеризації ГМ у воді утворюється стійка полімерна дисперсія з вузьким розподілом частинок по діаметру. На Мал.1 зображено фотографії зразків полімерних дисперсій та їх розподіли при конверсії 85%. Як видно з малюнка частинки дисперсії при цій конверсії мають моноmodalний розподіл та високі значення коефіцієнту монодисперсності. Натомість при конверсіях менших за 75% спостерігається біmodalний розподіл частинок по діаметру. Мал.2 демонструє зміну характеру розподілу від конверсії. При низьких значеннях конверсії розподіл має моноmodalний характер при середньомасовому діаметрі частинок 0.25 мкм (частинки першої моди); з ростом конверсії розподіл стає біmodalним, частка частинок першої

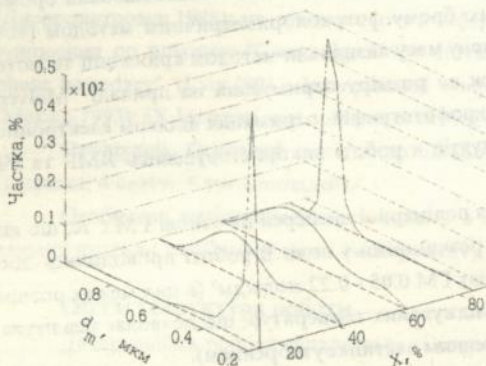




5 мкм



Малюнок 1. Зразки полімерних дисперсій з високим (а) та низьким (б) коефіцієнтом монодисперсності.



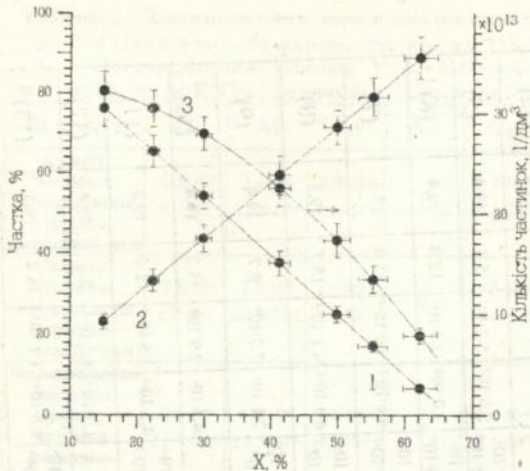
Малюнок 2. Залежність середньомасового розподілу для дисперсії, яку було отримано при  $T=343\text{K}$  і  $[\text{ГМ}]_0=0.10$  моль/дм<sup>3</sup>, від конверсії.

фазу відбувається флокуляція частинок з подальшою їх коалесценцією і утворенням частинок другої моди. Крива 3 на Мал.3 демонструє, що кількість частинок дисперсної фази в ході процесу зменшується, що добре корелюється з ситуацією, коли декілька частинок меншого діаметру зливаються в одну частинку.

Для вивчення закономірностей формування дисперсної фази, а також залежності її характеристик від умов синтезу було проведено два експерименти на основі

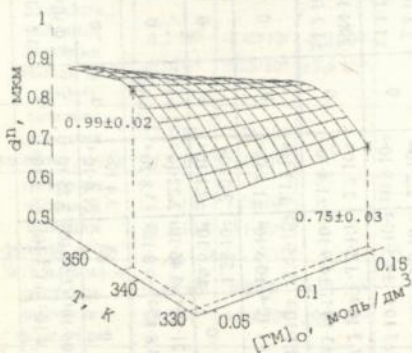
моди поступово зменшується, а частка частинок другої моди збільшується; по досягненні конверсії 85% розподіл знову стає моноmodalним при середньомасовому діаметрі частинок 0.8 мкм.

Згідно цих даних, на Мал.3 зображено залежності масових часток частинок першої та другої мод від конверсії. Як видно з малюнка, частка частинок першої моди з ростом конверсії зменшується, в той час коли частка частинок другої моди збільшується. З цього можна зробити висновок, що під час формування дисперсної

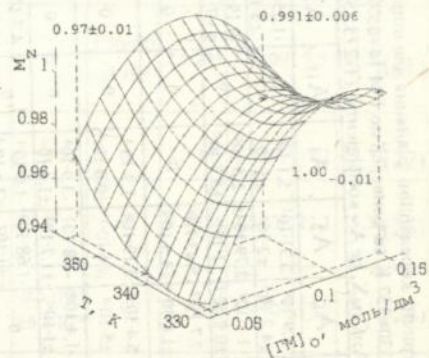


Малюнок 3. Залежності середньомасової частки (від загальної маси дисперсної фази) частинок першої (1) та другої (2) мод та загальної кількості частинок дисперсної фази (3) від конверсії. Умови процесу:  $T=343\text{K}$ ;  $[\text{ГМ}]_0=0.10$  моль/дм<sup>3</sup>.

повних ортогональних композиційних планів. Результатом проведення повнофакторних експериментів (ПФЕ) є кореляційні рівняння другого порядку, які пов'язують відгуки системи (діаметр частинок, коефіцієнт монодисперсності, площу поверхні частинок і т.д.) з параметрами (початковою концентрацією ГМ, температурою та конверсією). Конверсія в якості параметру використовувалась тільки в першому повнофакторному експерименті (ПФЕ-1) і змінювалась від 14 до 66%. В другому повнофакторному експерименті (ПФЕ-2) конверсію в якості параметру не використовували, оскільки всі заміри проводились в області конверсії біля 85%, а попередніми дослідженнями встановлено, що на цьому проміжку відгуки системи вже не залежать від конверсії. Кореляційні рівняння отримані по ПФЕ-1 наведено в Табл. 1, а по ПФЕ-2 в Табл. 2.



Малюнок 4. Залежність середньочисельного діаметру частинок від температури і початкової концентрації ГМ при  $X \approx 85\%$ .



Малюнок 5. Залежність монодисперсності частинок від температури і початкової концентрації ГМ при  $X \approx 85\%$ .

Залежність діаметру частинок від температури має екстремальний характер з максимумом в області 343 К і змінюється в межах  $0.6 \pm 0.99$  мкм (Мал. 4). В межах цих значень, в залежності від умов синтезу можна отримати дисперсії із заданим діаметром частинок дисперсної фази. Коефіцієнт монодисперсності при цьому змі-

Таблиця 1. Трьохпараметричні кореляційні рівняння для опису основних характеристик дисперсій при концентраціях ГМ від 0.046 до 0.154 моль/дм<sup>3</sup>, температурі 330÷357 К та конверсії по ГМ 14÷65%. Тип кореляційного рівняння:  $Y = A_0 + A_1T + A_2C_{ГМ} + A_3X + A_{11}T^2 + A_{22}C_{ГМ}^2 + A_{33}X^2 + A_{12}TC_{ГМ} + A_{13}TX + A_{23}C_{ГМ}X$ , де  $A$  - коефіцієнти;  $(T-273.15)$  - температура,  $K$ ;  $C_{ГМ}$  - концентрація ГМ, моль/дм<sup>3</sup>;  $X$  - конверсія по ГМ, %.

Відгук $Y$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_{11}$	$A_{22}$	$A_{33}$	$A_{12}$	$A_{13}$	$A_{23}$	$\sigma_{ад}^2$	$\sigma_{від}^2$	$F_{Роз}$	$\frac{A}{B} F_{Тa}^{0.95}$	№ рівняння
Частка 1-ї моди (чисельна)	$-2.18 \cdot 10^2$ $\pm 3 \cdot 10^0$	$1.9 \cdot 10^0$ $\pm 4.2 \cdot 10^{-1}$	$3.31 \cdot 10^3$ $\pm 2 \cdot 10^1$	$5.1 \cdot 10^0$ $\pm 5 \cdot 10^{-1}$	0	$-1.25 \cdot 10^4$ $\pm 5 \cdot 10^1$	0	0	0	$-1.4 \cdot 10^1$ $\pm 0.8 \cdot 10^0$	$5.4 \cdot 10^2$	$6.0 \cdot 10^1$	9.0	19.4	(1)
Частка 1-ї моди (масова)	$-1.81 \cdot 10^2$ $\pm 2.5 \cdot 10^0$	$1.1 \cdot 10^0$ $\pm 0.8 \cdot 10^{-1}$	$2.79 \cdot 10^3$ $\pm 1 \cdot 10^1$	$2.5 \cdot 10^0$ $\pm 5.7 \cdot 10^{-1}$	0	$-9.19 \cdot 10^3$ $\pm 3.7 \cdot 10^2$	0	0	$-2.8 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2.3 \cdot 10^{-3}$	$-1.56 \cdot 10^1$ $\pm 6.9 \cdot 10^{-1}$	$5.9 \cdot 10^2$	$5.4 \cdot 10^1$	13.3	19.4	(2)
Діаметр частинок 1-ї моди (середньо-чисельний), мкм	$-3.3 \cdot 10^{-1}$ $\pm 3 \cdot 10^{-3}$	$7.7 \cdot 10^{-3}$ $\pm 1.6 \cdot 10^{-4}$	$5.43 \cdot 10^0$ $\pm 4.5 \cdot 10^{-2}$	0	0	0	0	$-7.8 \cdot 10^{-2}$ $\pm 5.6 \cdot 10^{-3}$	0	0	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$	4.8	19.4	(3)
Діаметр частинок 1-ї моди (середньо-масовий), мкм	$-1.6 \cdot 10^{-1}$ $\pm 1.3 \cdot 10^{-3}$	$5.4 \cdot 10^{-3}$ $\pm 5 \cdot 10^{-4}$	$5.19 \cdot 10^0$ $\pm 4 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$ $\pm 0.8 \cdot 10^{-4}$	0	0	0	$-7.4 \cdot 10^{-2}$ $\pm 6 \cdot 10^{-3}$	0	0	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	3.9	19.4	(4)
Частка 2-ї моди (чисельна)	$1.29 \cdot 10^2$ $\pm 5.6 \cdot 10^0$	$-1.4 \cdot 10^0$ $\pm 1 \cdot 10^{-1}$	$-4.8 \cdot 10^2$ $\pm 1.7 \cdot 10^1$	$-3.9 \cdot 10^0$ $\pm 1.4 \cdot 10^{-1}$	0	0	0	0	$5.4 \cdot 10^{-2}$ $\pm 4.3 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^1$ $\pm 0.8 \cdot 10^0$	$3.0 \cdot 10^2$	$5.2 \cdot 10^1$	5.8	19.4	(5)
Частка 2-ї моди (масова)	$1.36 \cdot 10^0$ $\pm 0.8 \cdot 10^{-1}$	0	$-1.68 \cdot 10^3$ $\pm 1 \cdot 10^2$	$-1.0 \cdot 10^{-1}$ $\pm 2.5 \cdot 10^{-3}$	0	$4.7 \cdot 10^3$ $\pm 4.2 \cdot 10^2$	0	0	0	$1.2 \cdot 10^1$ $\pm 0.8 \cdot 10^0$	$3.0 \cdot 10^2$	$2.5 \cdot 10^1$	12.0	19.4	(6)
Діаметр частинок 2-ї моди (середньо-чисельний), мкм	$-3.5 \cdot 10^{-1}$ $\pm 1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$ $\pm 5 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-1}$ $\pm 4.5 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$ $\pm 0.9 \cdot 10^{-3}$	0	$2.4 \cdot 10^1$ $\pm 1.1 \cdot 10^{-1}$	$-7.1 \cdot 10^{-5}$ $\pm 5.6 \cdot 10^{-6}$	$-6.6 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2.5 \cdot 10^{-3}$	$-1.7 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0.9 \cdot 10^{-5}$	$-3.6 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1.3 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	13.0	19.3	(7)
Діаметр частинок 2-ї моди (середньо-масовий), мкм	$-1.7 \cdot 10^{-1}$ $\pm 1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$ $\pm 3 \cdot 10^{-4}$	$-1.5 \cdot 10^0$ $\pm 4.9 \cdot 10^{-2}$	$-2.7 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1.4 \cdot 10^{-3}$	0	$2.83 \cdot 10^1$ $\pm 1.2 \cdot 10^{-1}$	$-9.0 \cdot 10^{-5}$ $\pm 5 \cdot 10^{-6}$	$-5.3 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2.8 \cdot 10^{-3}$	$-2.1 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0.8 \cdot 10^{-5}$	$-3.5 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1.5 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$4.1 \cdot 10^{-4}$	15.7	19.3	(8)
Загальна кількість частинок, дм <sup>-3</sup> ( $X \cdot 10^{13}$ )	$-4.5 \cdot 10^1$ $\pm 0.8 \cdot 10^0$	$2.1 \cdot 10^{-3}$ $\pm 1.1 \cdot 10^{-4}$	$-3.45 \cdot 10^2$ $\pm 0.8 \cdot 10^1$	$3.17 \cdot 10^0$ $\pm 1.4 \cdot 10^{-1}$	0	0	$-7.0 \cdot 10^{-3}$ $\pm 5.6 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^1$ $\pm 0.8 \cdot 10^0$	$-2.8 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1.4 \cdot 10^{-3}$	$-9.95 \cdot 10^0$ $\pm 5 \cdot 10^{-1}$	$7.1 \cdot 10^1$	$7.3 \cdot 10^0$	9.7	19.4	(9)
Загальна поверхня частинок, м <sup>2</sup> /дм <sup>3</sup>	$-4.9 \cdot 10^1$ $\pm 2.5 \cdot 10^{-1}$	0	$4.58 \cdot 10^2$ $\pm 6.6 \cdot 10^0$	$2.0 \cdot 10^0$ $\pm 2.1 \cdot 10^{-1}$	0	0	$-2.1 \cdot 10^{-2}$ $\pm 4.2 \cdot 10^{-3}$	0	0	0	$4.3 \cdot 10^1$	$2.9 \cdot 10^0$	15.2	19.4	(10)
Загальна маса частинок дисперсної фази, г/дм <sup>3</sup>	$-1.3 \cdot 10^1$ $\pm 1 \cdot 10^{-1}$	$4.21 \cdot 10^{-1}$ $\pm 3.8 \cdot 10^{-2}$	$-3.46 \cdot 10^1$ $\pm 0.8 \cdot 10^0$	$2.22 \cdot 10^{-2}$ $\pm 3.8 \cdot 10^{-4}$	$-3.4 \cdot 10^{-3}$ $\pm 2.6 \cdot 10^{-4}$	0	0	$5.66 \cdot 10^{-1}$ $\pm 2.4 \cdot 10^{-4}$	0	$4.46 \cdot 10^{-1}$ $\pm 3.5 \cdot 10^{-2}$	$4.3 \cdot 10^{-1}$	$3.5 \cdot 10^{-2}$	12.0	19.3	(11)
Загальна монодисперсність	$4.98 \cdot 10^{-1}$ $\pm 1.2 \cdot 10^{-2}$	0	0	$3.4 \cdot 10^{-3}$ $\pm 1.6 \cdot 10^{-4}$	0	0	0	0	0	0	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	3.2	19.4	(12)
Кількість частинок, зароджених гомогенно, дм <sup>-3</sup> ( $X \cdot 10^{13}$ )	$8.45 \cdot 10^2$ $\pm 1.4 \cdot 10^1$	$-1.04 \cdot 10^1$ $\pm 6.4 \cdot 10^{-1}$	$-2.59 \cdot 10^2$ $\pm 1.3 \cdot 10^1$	$3.25 \cdot 10^1$ $\pm 1.5 \cdot 10^0$	0	$7.0 \cdot 10^4$ $\pm 3.5 \cdot 10^3$	$-1.35 \cdot 10^{-1}$ $\pm 1.1 \cdot 10^{-2}$	$2.49 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1.3 \cdot 10^1$	$-1.97 \cdot 10^{-1}$ $\pm 1.7 \cdot 10^{-2}$	$-7.85 \cdot 10^1$ $\pm 5 \cdot 10^0$	$1.8 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^3$	16.2	19.3	(13)

Таблиця 2. Двохпараметричні кореляційні рівняння для опису дисперсій, при концентраціях ГМ від 0,046 до 0,154 моль/дм<sup>3</sup>, температурі 333±353К та конверсії по ГМ біля 85%.

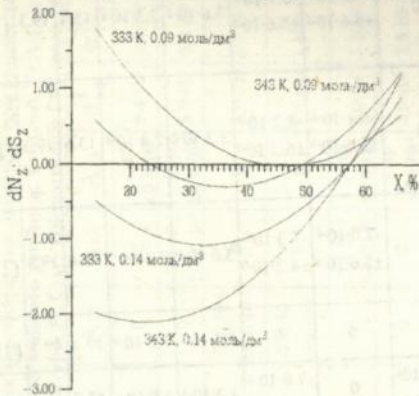
Тип кореляційного рівняння:  $Y = A_0 + A_1 C_{ГМ} + A_2 T + A_{11} C_{ГМ}^2 + A_{22} T^2 + A_{12} C_{ГМ} T$ ,

де  $A$  - коефіцієнти;  $K$ ;  $C_{ГМ}$  - початкова концентрація ГМ, моль/дм<sup>3</sup>;  $(T-273.15)$  - температура.

Відгук Y	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_{11}$	$A_{22}$	$A_{12}$	$\sigma_{ад}^2$	$\sigma_{від}^2$	$F_{Роз}$	$A_{ГМ}^{доп}$ $v_{Таб}$	№ ривн.
Діаметр частинок основної моди (середньочисельний), мкм	$-2.6 \cdot 10^0$ $\pm 7 \cdot 10^{-2}$	$2.4 \cdot 10^0$ $\pm 2.8 \cdot 10^{-1}$	$9.9 \cdot 10^{-2}$ $\pm 5 \cdot 10^{-3}$	0	$-6.7 \cdot 10^{-4}$ $\pm 5.6 \cdot 10^{-5}$	$-5.9 \cdot 10^{-2}$ $\pm 7 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	13.6	19.3	(14)
Діаметр частинок основної моди (середньомасовий), мкм	$-2.8 \cdot 10^0$ $\pm 7 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^0$ $\pm 2.8 \cdot 10^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$ $\pm 5 \cdot 10^{-3}$	0	$-7.0 \cdot 10^{-4}$ $\pm 5.6 \cdot 10^{-5}$	$-5.7 \cdot 10^{-2}$ $\pm 5.6 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	15.4	19.3	(15)
Усреднений по дисперсії діаметр частинок (середньочисельний), мкм	$-2.6 \cdot 10^0$ $\pm 1.1 \cdot 10^{-1}$	$4.5 \cdot 10^0$ $\pm 3.5 \cdot 10^{-1}$	$9.4 \cdot 10^{-2}$ $\pm 5 \cdot 10^{-3}$	0	$-6.1 \cdot 10^{-4}$ $\pm 5.6 \cdot 10^{-5}$	$-8.2 \cdot 10^{-2}$ $\pm 6.3 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	13.6	19.3	(16)
Усреднений по дисперсії діаметр частинок (середньомасовий), мкм	$-2.9 \cdot 10^0$ $\pm 1.4 \cdot 10^{-2}$	$3.5 \cdot 10^0$ $\pm 2.1 \cdot 10^{-1}$	$1.1 \cdot 10^{-1}$ $\pm 1.4 \cdot 10^{-2}$	0	$-7.0 \cdot 10^{-4}$ $\pm 5.6 \cdot 10^{-5}$	$-7.3 \cdot 10^{-2}$ $\pm 4.2 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	15.4	19.3	(17)
Частка основної моди (масова)	$7.91 \cdot 10^{-1}$ $\pm 0.8 \cdot 10^{-2}$	$5.27 \cdot 10^{-1}$ $\pm 1.3 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$ $\pm 1.3 \cdot 10^{-4}$	0	0	0	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	10.8	19.3	(18)
Частка основної моди (чисельна)	$-1.22 \cdot 10^{-1}$ $\pm 0.9 \cdot 10^{-2}$	$1.19 \cdot 10^1$ $\pm 1.1 \cdot 10^{-2}$	$9.5 \cdot 10^{-3}$ $\pm 2.1 \cdot 10^{-4}$	$-2.73 \cdot 10^1$ $\pm 2 \cdot 10^{-1}$	0	$-7.0 \cdot 10^{-2}$ $\pm 0.9 \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	13.7	19.3	(19)
Загальна кількість частинок, дм <sup>-3</sup> ( $\times 10^{13}$ )	$6.6 \cdot 10^0$ $\pm 0.8 \cdot 10^{-1}$	$-3.51 \cdot 10^1$ $\pm 0.7 \cdot 10^0$	$-1.20 \cdot 10^{-1}$ $\pm 5.6 \cdot 10^{-3}$	0	0	$1.17 \cdot 10^0$ $\pm 0.8 \cdot 10^{-1}$	$2.6 \cdot 10^{-1}$	$7.4 \cdot 10^{-2}$	3.5	19.3	(20)
Кількість частинок основної фракції, дм <sup>-3</sup> ( $\times 10^{13}$ )	$6.2 \cdot 10^0$ $\pm 1 \cdot 10^{-1}$	$-3.40 \cdot 10^1$ $\pm 0.8 \cdot 10^0$	$-1.2 \cdot 10^{-1}$ $\pm 5.6 \cdot 10^{-3}$	0	0	$1.18 \cdot 10^0$ $\pm 1 \cdot 10^{-1}$	$2.6 \cdot 10^{-1}$	$7.4 \cdot 10^{-2}$	3.5	19.3	(21)
Загальна поверхня частинок, м <sup>2</sup> /дм <sup>3</sup>	$-2.2 \cdot 10^1$ $\pm 1.5 \cdot 10^{-1}$	$7.54 \cdot 10^2$ $\pm 1 \cdot 10^1$	0	0	0	0	$3.3 \cdot 10^1$	$1.8 \cdot 10^0$	13.1	19.3	(22)
Поверхня частинок основної фракції, м <sup>2</sup> /дм <sup>3</sup>	$-2.3 \cdot 10^1$ $\pm 1.5 \cdot 10^{-1}$	$7.58 \cdot 10^2$ $\pm 1 \cdot 10^1$	0	0	0	0	$3.3 \cdot 10^1$	$1.8 \cdot 10^0$	13.1	19.3	(23)
Загальна маса частинок дисперсної фази, г/дм <sup>3</sup>	$-4.40 \cdot 10^1$ $\pm 3.5 \cdot 10^{-1}$	$9.9 \cdot 10^1$ $\pm 1.4 \cdot 10^0$	$1.21 \cdot 10^0$ $\pm 0.8 \cdot 10^{-1}$	0	$-8.6 \cdot 10^{-3}$ $\pm 6.3 \cdot 10^{-4}$	0	$6.3 \cdot 10^{-5}$	$4.9 \cdot 10^{-6}$	13.0	19.3	(24)
Загальна монодисперсність	$1.13 \cdot 10^0$ $\pm 0.7 \cdot 10^{-3}$	$3.06 \cdot 10^0$ $\pm 2 \cdot 10^{-2}$	$-9.4 \cdot 10^{-3}$ $\pm 1.7 \cdot 10^{-4}$	$-8.94 \cdot 10^0$ $\pm 3.3 \cdot 10^{-2}$	$7.9 \cdot 10^{-5}$ $\pm 2.8 \cdot 10^{-6}$	$-1.3 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1.7 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-5}$	$4.9 \cdot 10^{-6}$	13.0	19.2	(25)

ністю згідно закономірності, яку зображено на Мал.5. З малюнка видно, що по температурі в області 343 К спостерігається мінімальне значення коефіцієнту монодисперсності для всього інтервалу початкових концентрацій. Максимальне значення монодисперсності можна отримати при початковій концентрації ГМ 0.1 моль/дм<sup>3</sup> та температурі або 353 К або 333 К.

Закономірно до співвідношення мод змінюється і коефіцієнт монодисперсності: при бімодальному розподілі частинок по розмірах при середніх конверсіях він невисокий і становить  $0.5 \div 0.6$  мкм, а з ростом конверсії він збільшується (бімодальне розподілення поступово переходить в мономодальне). Всі наведені факти можуть служити доказом того, що формування дисперсної фази в досліджуваному процесі проходить шляхом обмеженої флокуляції. Тоді зникнення частинок першої моди може свідчити про закінчення флокулятивних процесів. Виходячи з закономірностей, отриманих при обробці експериментального матеріалу можна зробити висновок, що флокуляція частинок завершується до конверсії  $60 \div 80\%$ .



Малюнок 6. Залежності добутку диференціалів  $dN_z-dS_z$  від конверсії для різних температур і початкових концентрацій ГМ.

Отримані на основі повнофакторного експерименту (ПФЕ-1) кореляційні рівняння дозволяють проаналізувати характер одночасних змін загальної кількості частинок  $N_z$  та загальної поверхні частинок дисперсної фази  $S_z$  від конверсії. Для цього отримували добутки диференціалів ( $dN_z-dS_z$ ) (Мал. 6), отриманих на основі рівнянь (15) та (16) (Табл. 1). Слід зауважити, що в тому випадку коли вказаний добуток додатний - зміни  $N_z$  та  $S_z$  є симбатними; при від'ємному — антибатними. На основі проведеного аналізу можна вважати, що при конверсіях більших за  $48-58\%$  в залежності від умов зміни  $N_z$  та  $S_z$  є симбатними:

в цій області проходить зменшення як загальної кількості частинок дисперсної фази так і їх площі. До вказаної конверсії, залежності зміни  $N_z$  та  $S_z$  є симбатними лише в певних областях початкових умов. При всіх інших умовах спостерігається антибатна поведінка закономірностей зміни цих відгуків: при зменшенні загальної кількості частинок сумарна площа їх поверхні зростає. Тобто одночасно проходить два процеси — флокуляція частинок дисперсної фази і зародження нових частинок шляхом гомогенної нуклеації.

В процесі обробки експериментального матеріалу встановлено тривалість періоду коли відбувається гомогенне частинкоутворення. Про закінчення вказаного процесу судили по досягненню свого максимуму сумарною поверхнею частинок дисперсної фази. Таким чином, в дисертаційній роботі показано, що гомогенне частинкоутворення закінчується до  $47.5\%$  конверсії. В межах точності визначення, залежність цієї величини від температури не виявлено.

Процеси формування дисперсної фази в великій мірі залежало від присутності і характеристик стабілізаторів полімерних дисперсій які застосовуються. В даному ж випадку дисперсійної полімеризації ніяких додаткових стабілізаторів не застосовува-

лось. Але проведені дослідження дозволяють говорити про стабілізуючу дію самого гідропероксидного мономеру, який проявляє в водному розчині поверхнево-активні властивості. Про той факт, що ГМ є стабілізатором може свідчити зростання загальної поверхні дисперсної фази пропорційно до початкової концентрації ((22) Табл. 2).

При цьому слід відмітити, що концентрація стабілізатора в ході процесу є змінною: ГМ в ході полімеризації вичерпується. Тому поверхня, яка може бути стабілізованою в ході процесу полімеризації також є змінною: її кількість зменшується. Таким чином постійна витрата ГМ, а також утворення нових частинок, приводить до втрати системою стабільності і часткової флокуляції, яка продовжується до конверсії 60÷80%.

Конверсію  $X_f$  не можна розглядати як момент повного зникнення нестабілізованої поверхні. Це значення характеризує закінчення масової флокуляції частинок першої моди, а також зміну лімітуючої стадії процесу. До конверсії  $X_f$ , процес формування дисперсної фази лімітується швидкістю флокуляції: швидкість утворення нестабілізованої поверхні перевищує швидкість її зменшення за рахунок флокуляції. По досягненню  $X_f$  швидкість утворення нестабілізованої поверхні лімітується процесами рівноважної дифузії ГМ в ПМЧ і стає меншою від швидкості флокуляції.

Постійне зменшення концентрації ГМ повинно було б привести до втрати системою стабільності та коагуляції частинок. Проте цього не спостерігається завдяки полімеризації в самих частинках та утворенню трьохмірної структури полімеру. Внаслідок цього вони набувають структурно-механічною стабілізації.

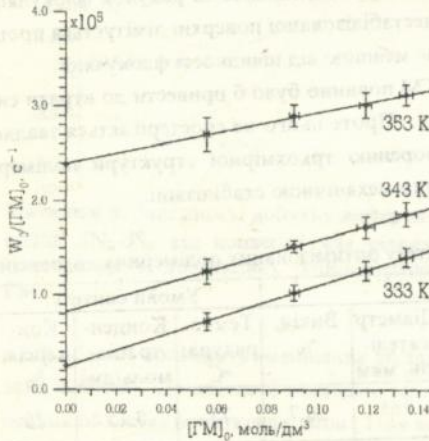
Таблиця 3. Характеристики та умови синтезу оптимізованих полімерних дисперсій.

N	Характеристики					Умови синтезу			
	d, мкм	Частка масова, %	Частка чисель., %	Загальна монодисперс.	Діаметр сателітів, мкм	Вихід, %	Температура, °С	Концентрація, моль/дм <sup>3</sup>	Конверсія, %
1	0.21	60.7	92.0	0.58	0.65	26.7	75	0.15	25
	Число частинок — $4.6 \cdot 10^{14}$ дм <sup>-3</sup>								
2	0.52	100	99.9	0.94	0.3	61.6	83	0.15	66
	Число частинок — $1.2 \cdot 10^{14}$ дм <sup>-3</sup>								
3	0.71	99.5	100	1	0.8	61.6	83	0.12	86
	Число частинок — $4.2 \cdot 10^{13}$ дм <sup>-3</sup>								
4	0.82	98.1	99.4	0.99	1.0	71.1	72	0.13	88
	Число частинок — $4.4 \cdot 10^{13}$ дм <sup>-3</sup>								
5	0.97	94.1	85.5	0.95	0.46 0.56 0.69	61.1	72	0.05	88
	Число частинок — $1.1 \cdot 10^{12}$ дм <sup>-3</sup>								

Внаслідок проведення досліджень визначено умови для отримання водних полімерних дисперсій з заданими характеристиками. В Табл.3 наведено рекомендовані умови синтезу деяких полімерних дисперсій оптимізованих по параметрах для певних діаметрів частинок, та їх основні характеристики.

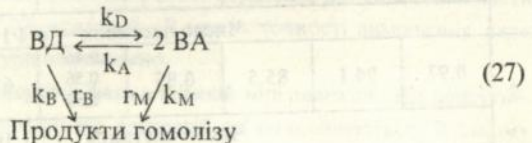
Розглянуті вище закономірності неможливо пояснювати без детального розгляду поведінки ГМ в початково-гомогенному середовищі. Закономірності полімеризації на початкових стадіях в значній мірі визначають подальше протікання процесу.

Показано що в результаті розпаду ГМ у водному середовищі утворюється ряд молекулярних продуктів (в т.ч. спирт Назарова). Проведена ідентифікація продуктів розпаду та кількісні оцінки показали, що більш вигідним є утворення карбонільних сполук шляхом розпаду третинного алкоксильного радикалу. Сильний клітковий ефект води та низька концентрація сполук зменшують ймовірність перетворення цього радикалу в спирт Назарова.



Малюнок 7. Залежність  $W_0/[ГМ]_0$  від  $[ГМ]_0$  при різних температурах.

них розчинників існує в двох формах: в формі самоасоціату (ВД) та в формі асоціату на молекулі розчинника (ВА). Якщо припустити наявність двох форм і в воді, то член  $k_1[ГМ]$  рівняння (26) можна віднести до розпаду гідропероксидних груп асоційованих з молекулами води, а член  $k_2[ГМ]^2$  до розпаду в самоасоціатах. Схематично це зображено наступною схемою:



Аналізуючи результати кінетичних досліджень (Мал.7) розпаду ГМ у воді можна прийти до висновку що швидкість термолізу гідропероксидних груп ГМ описується кінетичним рівнянням наступного виду:

$$\frac{d[ГМ]}{dt} = -k_1[ГМ] - k_2[ГМ]^2 \quad (26)$$

Поліномний характер цього рівняння свідчить про те, що у водному середовищі термоліз протікає по двох паралельних механізмах: мономолекулярному (член з константою  $k_1$ ) та бімолекулярному (з константою  $k_2$ ). Як відомо з попередніх робіт молекула ГМ в ряді органіч-

Побудувавши математичну модель виходячи з наведеної схеми отримаємо наступне рівняння:

$$\frac{d[\text{ГМ}]}{d\tau} = -k_M[\text{ГМ}] - \frac{2k_A}{k_D} k_B[\text{ГМ}]^2 \quad (28)$$

Врахувавши відповідність коефіцієнтів можна вважати, що рівняння (26) є тотожним до рівняння (28), яке отримане з експериментальних даних. При цьому константа  $k_2$  не є елементарною і може бути інтерпретована як добуток константи розпаду самоасоціату (ВД) на константу рівноваги між двома формами асоціатів. Для константи  $k_1$  визначено енергію активації, яка склала 104 кДж/моль. Значення констант  $k_1$  і  $k_2$  наведено в Табл. 4.

Таблиця 4. Параметри дисперсійної полімеризації ГМ в водному середовищі.

Параметри	Температура, К		
	333	343	353
$k_1 \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	2.53±0.47	8.31±0.84	23.91±0.80
$k_2 \cdot 10^5, \text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	8.63±0.49	7.48±0.81	5.62±0.84
$k_i^e \cdot 10^7, \text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	4.53±0.39	6.64±0.48	5.86±0.32
$k_{II}^e \cdot 10^4, \text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	3.38±0.17	4.44±0.16	2.86±0.15
$k_3/(k_3+k_4) \cdot 10^2$	0.52±0.04	0.87±0.06	1.00±0.08
$\varphi \cdot 10^3$	2.24	2.55	1.44

Природу ініціюючих радикалів досліджували на основі аналізу продуктів рекомбінації їх з стабільним радикалом 2,2-дифенілнікрілгідразилом (ДФПГ). Продукт рекомбінації було виділено в чистому вигляді препаративною хроматографією і проведено комплекс аналізів, які показали, що:

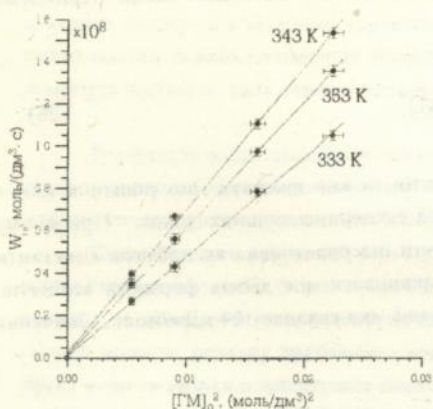
- 1) молекулярна маса продукту зросла по відношенню до молекулярної маси ДФПГ на  $28 \pm 7$  в.о.;
- 2) в ІЧ-спектрі спостерігаються групи смуг поглинання характерні для  $\text{CH}_3\text{-O}$  та  $\text{C-O}$  (такі смуги в спектрі ДФПГ відсутні);
- 3) в ПМР-спектрі проявляється уширений сигнал від протонів із міщенням 3.5 м.д.

Виходячи з цих даних зроблено висновок, що ініціюючим радикалом в водному середовищі є метоксирадикал.

Кінетичні дослідження швидкості ініціювання в водному середовищі показали, що залежності швидкості ініціювання від початкової концентрації (ГМ) мають строго визначений параболічний характер (Мал. 8) і описуються наступним рівнянням:

$$W_i = k_i^e [\text{ГМ}]^2, \quad (29)$$

де  $k_i^e$  — ефективна константа швидкості ініціювання (її значення наведено в Табл. 4).

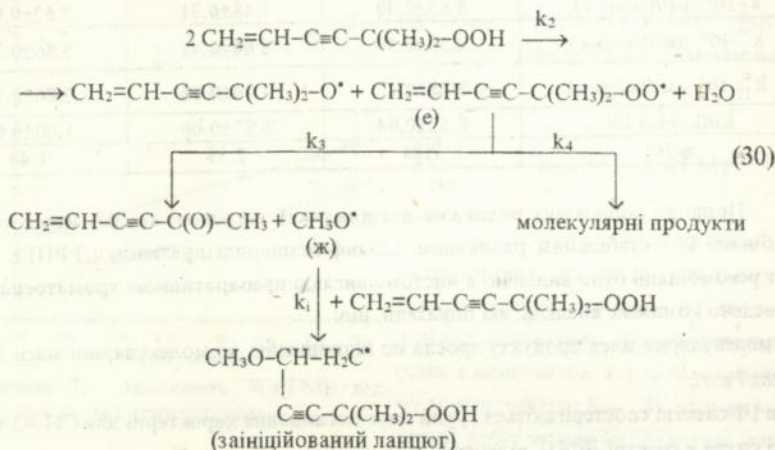


Малюнок 8. Залежність початкової швидкості ініціювання від початкової концентрації ГМ в напівквадратичних координатах при різних температурах.

Експериментальні дані, крім цього, показали екстремальну залежність  $k_i^e$  від температури з максимумом в області 343 К.

Співставляючи кінетичні закони термолізу та ініціювання можна прийти до висновку, що ініціюючі радикали в даній системі утворюються в результаті квадратичного розпаду гідропероксидної групи ГМ.

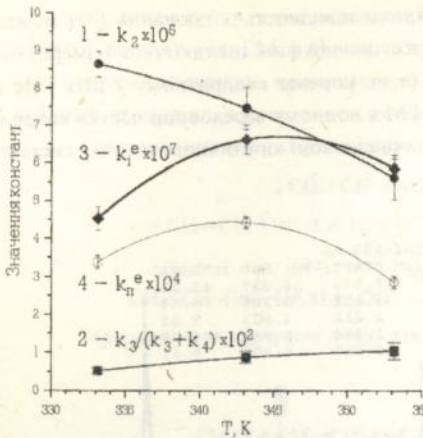
Тоді схему ініціювання полімеризації можна записати наступним чином:



Згідно запропонованої схеми виведено математичну модель і отримано вираз для швидкості ініціювання:

$$W_i = k_2 \frac{k_3}{k_3 + k_4} [\text{GM}]^2 \tag{31}$$

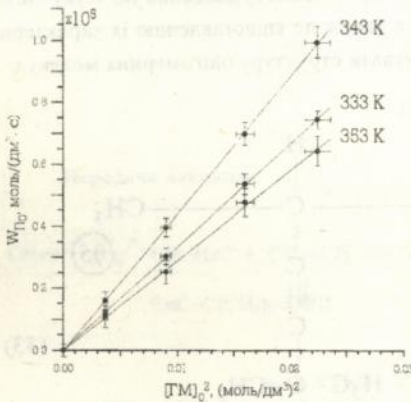
Якщо в цьому рівнянні покласти що  $k_i^e = k_2 \cdot k_3 / (k_3 + k_4)$  то воно співпадає з експериментально отриманим рівнянням. Те, що в рівнянні (31) відсутня елементарна константа ініціювання  $k_i$  кажує на те, що лімітуючою стадією при ініціюванні є гомолітичний розпад гідропероксидної групи.



Малюнок 9. Залежність значень констант від температури.

Оскільки  $k_i^e$  є добутком вищезгаданих комплексних констант то це і спричиняє екстремальну її залежність по температурі (крива 3, Мал.9).

В роботі виявлено нетрадиційно низьку ефективність ініціювання, яка складала 0.1-0.4% (значення  $\phi$  в Табл.4). Це пояснюється тим, що ініціюючими не є первинні радикали термолізу, а їх похідні. Проте такі значення ефективності все ж є достатніми для протікання самоініційованої гомополімеризації ГМ у воді.



Малюнок 10. Залежність початкової швидкості полімеризації від  $[GM]_0$  в напівквадратичних координатах для різних температур.

Закономірності зміни констант, які наведено на Мал.9 дозволяють пояснити екстремальний характер залежності константи швидкості утворення ініціюючих радикалів від температури. Ця швидкість залежить від двох антибатних в температурі факторів: значення константи  $k_2$  падають з ростом температури (крива 1), а значення комплексу констант  $k_3/(k_3+k_4)$  при цьому зростають (крива 2).

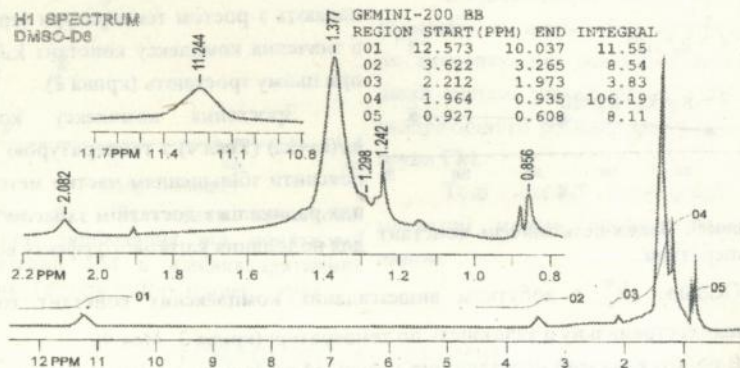
Зростання комплексу констант  $k_3/(k_3+k_4)$  (Табл.4) з температурою можна пояснити збільшенням частки метоксильних радикалів з достатнім запасом енергії для подолання кліткового ефекту води.

В роботі показано, що протікання полімеризації в неперервній фазі ускладнюється двома основними факторами — захопленням частинками дисперсної фази олігомерних радикалів та дифузійною мономера з неперервної фази в дисперсню. Результати, які отримані при аналізі початкової швидкості полімеризації, можна вважати позбавленими впливу вищезгаданих дифузійних процесів. На Мал.10 приведена залежність початкової швидкості полімеризації  $W_{p0}$  від  $[GM]_0$  в напівквадратичних координатах. Дані цих експериментів дозволяють описати залежність початкової швидкості полімеризації від концентрації наступним рівнянням:

$$W_{p0} = k_{\Pi}^e [GM]_0^2 = k'_{\Pi} W_i \quad (32)$$

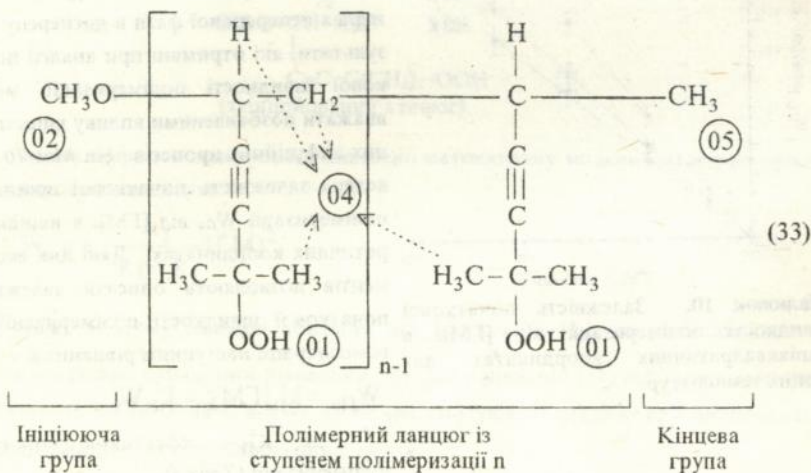
де,  $k_{\Pi}^e$  — ефективна константа полімеризації (Табл.4).

Співставляючи рівняння (32) з рівнянням швидкості ініціювання (31) можна стверджувати, що в досліджуваній системі в суцільній фазі швидкість полімеризації прямопропорційна швидкості ініціювання (а не кореню квадратному з неї). Це в свою чергу свідчить, що при полімеризації ГМ в водному середовищі частка квадратичного обриву олігомерних радикалів незначна і в ході кінетичного аналізу системи нею можна знехтувати.



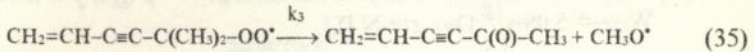
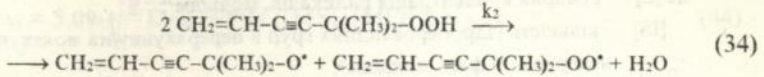
Малюнок 11. ПМР-спектр олігомеру на основі ГМ.

Аналіз ПМР-спектрів зразків утворюваного олігомеру при невисоких ступенях конверсії (характерний ПМР-спектр приведений на *Мал.11*) дозволив по зсуву сигналів протонів, співвідношенню їх інтегралів, а також по співставленню їх характеристик з відповідними сигналами ГМ, запропонувати структуру олігомерних молекул:

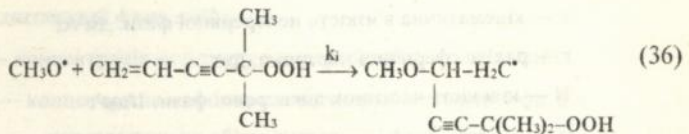


Метильна група, в якості кінцевої (33), може утворитися при передачі ланцюга шляхом відриву від ГМ протону гідропероксидної групи. Виходячи з раніше викладеного матеріалу пропонується наступна схема гомополімеризації ГМ в водному середовищі в присутності дисперсної фази:

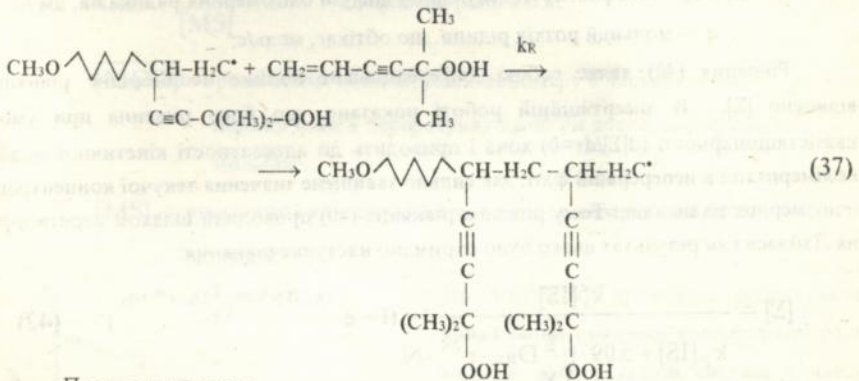
Генерація ініціюючих радикалів:



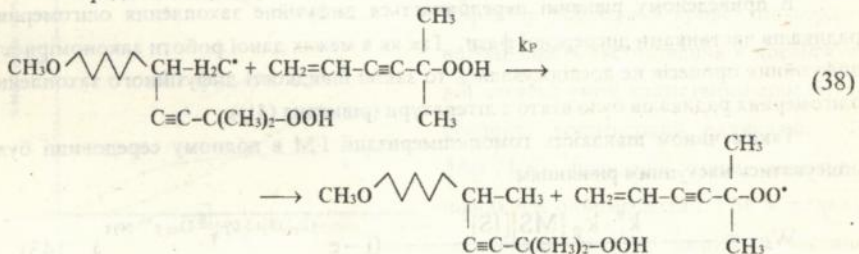
Зародження полімерних ланцюгів:



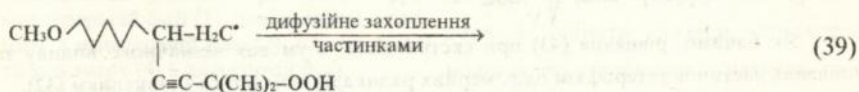
Продовження полімерного ланцюга:



Передача ланцюга:



Обрив ланцюга:



В дисертаційній роботі на базі запропонованої схеми приведене наступне рівняння для швидкості зміни сумарної концентрації радикалів:

$$\frac{d[\Sigma]}{dt} = k_i^e [IS]^2 - k_p [\Sigma][IS] - W_{DZ\Sigma} \quad (40)$$

де  $[\Sigma]$  — сумарна концентрація радикалів, моль/дм<sup>3</sup>;

$[IS]$  — кількість гідропероксидних груп в перерахунку на молекулу ГМ в неперервній фазі, моль/дм<sup>3</sup>;

$$W_{DZ\Sigma} = 5.09 \cdot \sqrt[6]{\frac{g}{v}} \bar{D}_{R\Sigma} \cdot r^{7/6} \cdot N \cdot [\Sigma], \quad (41)$$

де  $g$  — 98.3 дм<sup>3</sup>/с<sup>2</sup>;

$v$  — кінематична в'язкість неперервної фази, дм<sup>2</sup>/с;

$r$  — радіус сферичної частинки, дм;

$N$  — кількість частинок дисперсної фази, 1/дм<sup>3</sup>;

$$\bar{D}_{R\Sigma} = \sqrt{D_{R\Sigma}} \cdot q^{1/3},$$

де  $D_{R\Sigma}$  — коефіцієнт молекулярної дифузії олігомерних радикалів, дм<sup>2</sup>/с;

$q$  — мольний розхід рідини, що обтікає, моль/с;

Рівняння (40) являє собою диференціальне лінійне неоднорідне рівняння відносно  $[\Sigma]$ . В дисертаційній роботі показано, що його рішення при умові квазістаціонарності ( $d[\Sigma]/dt=0$ ) хоча і приводить до адекватності кінетичної моделі полімеризації в неперервній фазі, дає сильно завищене значення текучої концентрації олігомерних радикалів. Тому рішення рівняння (40) проводили шляхом перетворення Лапласа і як результат цього було отримано наступне рівняння:

$$[\Sigma] = \frac{k_i^e [IS]^2}{k_p [IS] + 5.09 \cdot \sqrt[6]{\frac{g}{v}} \bar{D}_{R\Sigma} \cdot r^{7/6} \cdot N} \left( 1 - e^{-(k_p [IS] + 5.09 \cdot \sqrt[6]{\frac{g}{v}} \bar{D}_{R\Sigma} \cdot r^{7/6} \cdot N) \tau} \right) \quad (42)$$

В приведеному рівнянні передбачається дифузійне захоплення олігомерних радикалів частинками дисперсної фази. Так як в межах даної роботи закономірності дифузійних процесів не досліджувались то закон швидкості дифузійного захоплення олігомерних радикалів було взято з літератури (рівняння (41)).

Таким чином швидкість гомополімеризації ГМ в водному середовищі буде описуватись наступним рівнянням:

$$W_{ПIS} = \frac{k_i^e \cdot k_R [MS][IS]^2}{k_p [IS] + 5.09 \cdot \sqrt[6]{\frac{g}{v}} \bar{D}_{R\Sigma} \cdot r^{7/6} \cdot N} \left( 1 - e^{-(k_p [IS] + 5.09 \cdot \sqrt[6]{\frac{g}{v}} \bar{D}_{R\Sigma} \cdot r^{7/6} \cdot N) \tau} \right) \quad (43)$$

Як бачимо, рівняння (43) при екстаполяції, в умовах незначного впливу захоплення частинок гетерофази олігомерних радикалів, збігається з рівнянням (32).

Отримані експериментальні дані (Мал.12, крива 1) було оброблено, із врахуванням швидкості дифузії ГМ в частинки (рівняння (44)), методом найшвидшого сходження з метою оптимізації значень констант  $k_R$ ,  $k_P$  та  $\bar{D}_{DM}$ ,  $\bar{D}_{RS}$ , числові значення яких наведено в Табл.5.

$$W_{DM} = 5.09 \cdot 6 \sqrt{\frac{g}{v}} \bar{D}_{DM} \cdot r^{7/6} \cdot N \cdot ([MS] - [MDD]/K_{PIB}), \quad (44)$$

де  $\bar{D}_{DM} = \sqrt{D_M} \cdot q^{1/3}$  — ефективний коефіцієнт дифузії мономера,

дм·моль·с<sup>-1.5</sup>;

$D_M$  — коефіцієнт молекулярної дифузії мономера в частинки дисперсної фази, дм<sup>2</sup>/с;

$[MS]$  — концентрація мономеру в неперервній фазі, моль/дм<sup>3</sup>;

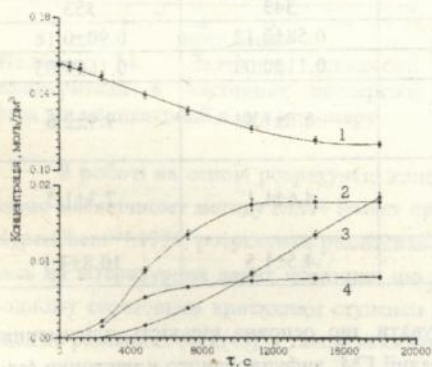
$[MDD]$  — концентрація мономеру в частинках дисперсної фази в перерахунку на об'єм дисперсної фази, моль/дм<sup>3</sup>;

$K_{PIB} = \frac{[MDD]}{[MS]} = 33.3$  — коефіцієнт рівноваги;

$[MDD]$  — рівноважна концентрація мономеру в частинках дисперсної фази в перерахунку на об'єм дисперсної фази, моль/дм<sup>3</sup>;

$[MS]$  — рівноважна концентрація мономеру в неперервній фазі,

моль/дм<sup>3</sup>;



Малюнок 12. Кінетичні криві витрати ГМ в неперервній фазі (1), накопичення олігомеру в неперервній фазі (2), олігомеру (3) та мономеру (4) в дисперсній фазі.

$[GM]_0 = 0.155$  моль/дм<sup>3</sup>;  $T = 343K$ .

На Мал.13(a) приведена розрахункова крива зміни сумарної концентрації радикалів в досліджуваній системі з часом. Характер приведеної кривої підтверджує недоцільність застосування в досліджуваній системі умов квазістаціонарності для сумарної концентрації радикалів. На Мал.13(б) наведено криві залежності швидкості полімеризації ГМ в водному середовищі та його дифузії в частинки дисперсної фази. Інтегрування кривої 1 дозволяє оцінити кількість олігомерних молекул, які утворилися за рахунок гомо-

полімеризації ГМ в водному середовищі, а по кінетичній кривій загальної витрати мономеру в реакційному середовищі можна оцінити загальну кількість олігомеру. Співставлення цих двох величин показує, що в неперервній фазі утворюється в залежності від концентрації до 1% олігомерних молекул від загальної їх кількості.

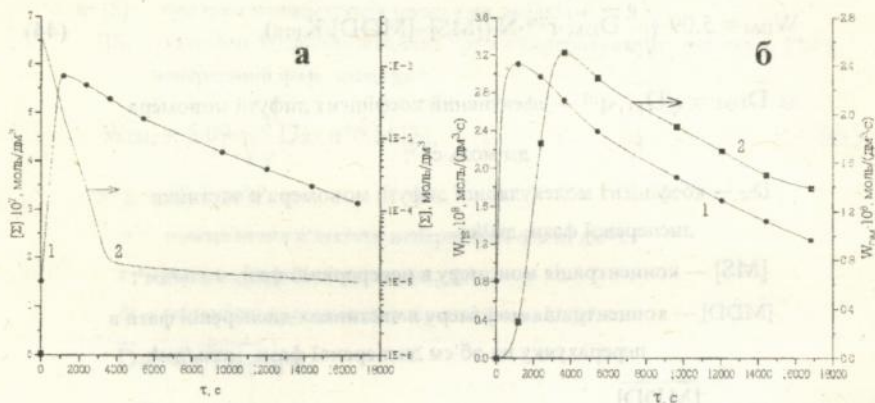


Рисунок 13. Графічне представлення результатів розрахунків  $k_R$ ,  $k_F$ ,  $\overline{D_{RE}}$  та  $\overline{D_{DM}}$ . а — кінетичні залежності сумарної концентрації радикалів при 343К та  $[GM]_0=0.1$  моль/дм<sup>3</sup>: 1 — розрахунок згідно нестационарних умов;

2 — згідно умов квазістационарності сумарної концентрації радикалів;

б — залежності швидкості полімеризації в неперервній фазі (1) та швидкості дифузії мономеру в частинки дисперсної фази (2) від часу при 343К та  $[GM]_0=0.1$  моль/дм<sup>3</sup>.

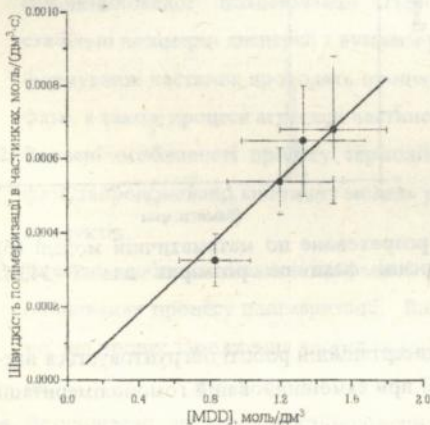
Таблиця 4. Параметри дисперсійної полімеризації ГМ в водному середовищі.

Параметри	Температура, К		
	333	343	353
$k_R, \text{дм}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$	$0.29\pm 0.08$	$0.58\pm 0.12$	$0.90\pm 0.18$
$k_F, \text{дм}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$	$0.05\pm 0.01$	$0.11\pm 0.03$	$0.16\pm 0.03$
$\sqrt{\frac{g}{v}} \overline{D_{DM}} \cdot 10^{13}, \text{дм}^2\cdot\text{с}^{-1}$	$3.6\pm 0.9$	$6.2\pm 1.4$	$9.9\pm 2.6$
$\sqrt{\frac{g}{v}} \overline{D_{RE}} \cdot 10^{13}, \text{дм}^2\cdot\text{с}^{-1}$	$2.7\pm 0.6$	$4.6\pm 1.1$	$7.3\pm 1.7$
$k_{\text{ПД}}^e \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$1.7\pm 0.7$	$4.5\pm 1.5$	$10.8\pm 4.1$

Виходячи з цього, можна стверджувати, що основна кількість олігомерних молекул утворюється за рахунок полімеризації ГМ, дифундованого в частинки (слід відмітити, що концентрація ГМ в частинках в розрахунку на одиницю об'єму дисперсної фази змінюється в залежності від початкової концентрації ГМ в межах  $0.8\pm 1.6$  моль/дм<sup>3</sup>). Крім того, можна стверджувати, що накопичення олігомерних молекул в неперервній фазі (крива 2, Мал.12) не може бути забезпечено за рахунок полімериза-

ції в неперервній фазі, а проходить за рахунок полімеризації в дисперсній фазі та дифузії олігомеру в неперервну. З другого боку кількість олігомерних молекул утворених в неперервній фазі до 30% конверсії, в залежності від початкової концентрації ГМ становить  $(0.88 \pm 5.4) \cdot 10^{18}$  молекул на  $\text{дм}^3$ , чого цілком достатньо для зародження  $(2.0 \pm 4.5) \cdot 10^{15}$  частинок на  $\text{дм}^3$  через утворення олігомерних молекул з критичним ступенем полімеризації. В умовах, коли основна маса олігомерних молекул в неперервній фазі отримується за рахунок дифузії олігомерних молекул з дисперсної фази (а також враховуючи той факт, що частинки зароджуються практично відразу, а насичення неперервної фази олігомером відбувається лише при конверсії 20-35%), не можна вважати, що частинки зароджуються за рахунок переконцентрації олігомерних молекул в неперервній фазі.

Виходячи з цього можна стверджувати, що в досліджуваній системі гомогенна нуклеація відбувається за рахунок утворення олігомерних молекул з критичним ступенем полімеризації.



Малюнок 14. Залежність швидкості полімеризації в частинках дисперсної фази від концентрації в них мономера.

В межах обговорюваної роботи повного дослідження закономірності полімеризації ГМ в частинках дисперсної фази не проводилось. На Мал.14 приведена залежність швидкості полімеризації в частинках від концентрації ГМ в них. Точність тут невелика, але ці дані дозволяють оцінювати швидкість полімеризації по рівнянню:

$$W_{\text{ПД}} = k_{\text{ПД}}^e [\text{MDD}], \quad (45)$$

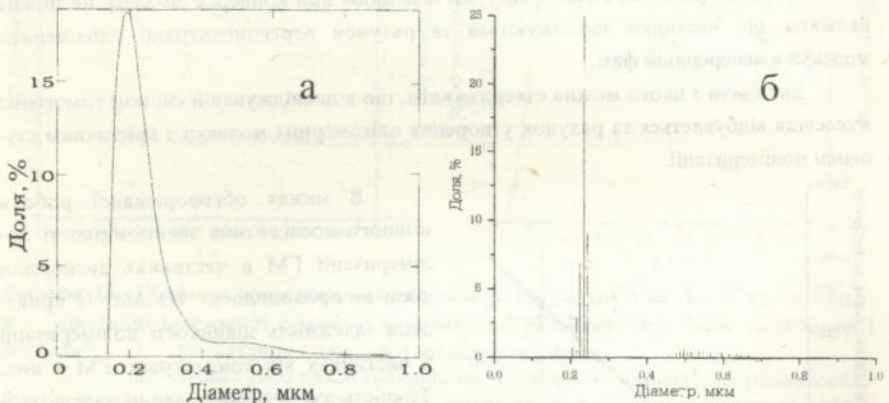
де  $k_{\text{ПД}}^e$  — ефективна константа полімеризації ГМ в частинках.

Значення константи  $k_{\text{ПД}}^e$  наведено в Табл.5.

В роботі на основі розрахунків конфігурації олігомерних молекул по молекулярно-механічному методу ММ+ (пакет програм для квантово-хімічних розрахунків NurerChem™, 1994; розрахунки реалізовано на IBM 486/87 DX2-66), а також базуючись на літературних даних показано, що для дисперсійної гомополімеризації ГМ в водному середовищі критичним ступенем полімеризації можна вважати 8. Базуючись на рівняннях (42), (43), а також вважаючи, що всі молекули олігомеру зі ступенем полімеризації 8 утворюють зародки частинок дисперсної фази, було виведено наступне рівняння для швидкості зародження частинок дисперсної фази:

$$W_Z = \frac{k_p \cdot [\text{IS}] \cdot W_{\text{ПС}}^9}{k_R [\text{MS}] \cdot (k_i^e \cdot [\text{IS}])^8} e^{-5.09 \sqrt{\frac{g}{v}} \text{Дм} \cdot \tau^{76} \cdot N \cdot \tau} \quad (46)$$

На основі рівнянь, що описують полімеризаційні, дифузійні та флокулятивні процеси, разом з рівняннями матеріального балансу та опису зародження частинок дисперсної фази було побудовано статистичну математичну модель досліджуваного процесу. Для перевірки її адекватності було реалізоване числове інтегрування цих рівнянь. Результати інтегрування разом з статистичними даними дозволили вважати запропоновану модель адекватною отриманим експериментальним даним. Мал.15(б) демонструє розподіл частинок по розмірах, отриманий в результаті математичної реалізації моделі, а Мал.15(а) — експериментально отримане розподілення в тих самих умовах.



Малюнок 5.12. Експериментальне (а) та розраховане по математичній моделі (б) чисельні розподілення частинок дисперсної фази по розмірах для  $T=343\text{K}$ ,  $[GM]_0=0.154$  моль/дм<sup>3</sup>,  $X=40\%$ .

На основі проведених досліджень в дисертаційній роботі обґрунтовується наступна схема утворення полімерної дисперсії при самоініційованій гомополімеризації ГМ в водному середовищі:

- полімеризація починається в неперервній фазі, де в якості ініціюючого радикалу виступає вторинний радикал гомолізу гідропероксидної групи  $\text{CH}_3-\text{O}^\bullet$ ;
- за рахунок полімеризації в неперервній фазі утворюються олігомерні молекули з критичним ступенем полімеризації; ці олігомерні молекули приймають глобулярну форму і утворюють зародки частинок;
- ріст частинок дисперсної фази проходить за рахунок дифузії в них олігомеру та його полімеризації там; частка утворених в неперервній фазі олігомерних молекул незначна порівняно з їх загальною кількістю;
- при доростанні частинок до певного розміру ( $\approx 20$  нм) їх природа змінюється з полімерних до полімер-мономерних; останні мають здатність флокулювати з подальшою коалесценцією; протікання в системі процесу флокуляції приводить до бімодального розподілу частинок по розміру; з конверсією бімодальний розподіл переходить в моноmodalний, що пов'язано з вичерпуванням частинок першої моди;

- крім дифузії мономеру з неперервної фази відбувається дифузійне захоплення частинками дисперсної фази олігомерних радикалів, це в свою чергу приводить до сповільнення полімеризації в неперервній фазі, а також до припинення утворення олігомерних молекул з критичним ступенем полімеризації; завдяки цьому гомогенне зародження частинок припиняється близько 47% конверсії;

- при високих конверсіях, після вичерпування в неперервній фазі ГМ спостерігається структурування полімеру частинок, який з лінійного перетворюється в перехресно-зшитий; завдяки цьому полімерна дисперсія отримує здатність редиспергування.

## Висновки

1. Вивчені закономірності формування водних дисперсій на основі гідропероксидного мономеру 2-гідроперокси-2-метилгексен-5-ина-3. Показано, що в результаті самоініційованої полімеризації гідропероксидного мономеру утворюються стабільні полімерні дисперсії з вузьким розподіленням частинок по розміру. При формуванні частинок проходять процеси дифузії мономеру в частинки дисперсної фази, а також процеси агрегації частинок дисперсної фази.
2. Вивчені особливості процесу термолізу гідропероксидного мономеру в водній фазі, запропоновано кінетичну модель розпаду та її підтвердження ідентифікацією продуктів.
3. Вивчені особливості самоініційованої полімеризації. Досліджено закономірності ініціювання процесу полімеризації. Визначено ефективність ініціювання, показано, що процес зародження частинок здійснюється по механізму гомогенної нуклеації.
4. Встановлено, що особливості полімеризації гідропероксидного мономеру в водному середовищі зумовлені його структурою: одночасною наявністю в молекулі гідропероксидної групи та подвійного зв'язку. Стабілізація частинок в водному середовищі зумовлена наявністю гідропероксидної групи, яка в подальшому може виконувати роль генератору вільних радикалів та зшиваючого агенту.
5. Запропоновано математичну модель процесу дисперсійної полімеризації та показано її адекватність експериментальним даним.
6. Визначено умови синтезу полімерних дисперсій на основі гідропероксидного мономеру з вузьким розподіленням частинок дисперсної фази по розміру.

Основні результати роботи відображено в наступних публікаціях

1. Кісельов Є.М., Воронов С.А., Будішевська О.Г., Варваренко С.М., Якимович Н.М. Синтез монодисперсних латексів на основі гідропероксидного мономеру// Журнал ДНАН України.-1995.-№7.
2. Кісельов Є.М., Варваренко С.М., Самарик В.Я., Ройтер Ю.В., Воронов С.А. Кінетичні закономірності розпаду ВЕГ в воді// Журнал ДНАН України.-1996.-№10.
3. Варваренко С.М., Якимович Н.М., Будішевська О.Г., Чухно А.В. Вплив комплексо-утворення на фізичні властивості розчинів 5-гідроперокси-5-метил-1-гексен-3-іна// Вісник ДУ"Львівська політехніка".-1994.
4. Kiselyov E.M., Panchenko Y.V., Varvarenko S.M., New surface active substances for generation of radical processes on interphase boundary// Thesis of intern. symp. on polymers.-Cambridge, UK.-1993.
5. Kiselyov Eu.M., Varvarenko S.M., Budishevskia O.G., Voronov S.A. Formation of phase boundary in the process of heterophase polymerization of hydroperoxide monomer// International Symposium: Polymers at the phase boundary.-Lviv.-October 1994.-p.93.
6. Якимович Н.М., Варваренко С.М., Чухно А.В., Ройтер Ю.В. Адсорбція  $\alpha$ -хемотрипсину на монодисперсних функціональних латексах// Вісник ДУ"Львівська політехніка".-1994.
7. Кісельов Є.М., Воронов С.А., Будішевська О.Г., Якимович Н.М., Варваренко С.М. Спосіб отримання полімерних дисперсій з вузьким розподілом по розмірах, які містять функціональні групи// Заявка на патент України №93005835 від 30.06.1993.
8. Киселев Е.М., Будішевская О.Г., Варваренко С.Н. Особенности сополимеризации гидропероксидного мономера 5-гидроперокси-5-метил-1-гексен-3-ина// Тезисы VI Республиканской конф. по ВМС.-Киев.-1988.-с.83.
9. Янина О.П., Варваренко С.Н., Куч И.И. Использование гидропероксидных олигомеров в процессах структурирования полимерных материалов// Всесоюзная конф. "Радикальная полимеризация".-Горький.-1989.-с.202.
10. Киселев Е.М., Куч И.И., Куличик И.В., Варваренко С.Н. Синтез поверхностно-активных олигомеров — стабилизаторов дисперсных систем// IX Всесоюзная конф. по химии органических и элементоорганических гидропероксидов.-Горький.-1990.-с.116.
11. Panchenko Yu.V., Kyselyov Eu.M., Varvarenko S.M., Voronov S.A. Polymerization peculiarities of vinyl-acetylenes peroxide monomers// Intern.symp.on polymers "POLYMEX-93".-Mexico.-XI.1993.-p.18-22.
12. Panchenko Yu.V., Kyselyov Eu.M., Voronov S.A., Varvarenko S.M. Peroxide monomers synthesis and their application in reactive polymers// IX Intern.conference on organic synthesis.-Montreal,Canada.-1992.
13. Панченко Ю.В., Киселев Е.М., Петровская Г.А., Будішевская О.Г., Варваренко С.Н. Применение гидропероксидных ПАВ для модификации латексных адгезивов// Тез.докл.Всесоюзн.н-т.конф. "Повышение качества и надежности резинотканевых и резинометаллических материалов и изделий на их основе".-Днепропетровск.-1988.-с.86-87.

Варваренко С.Н. Формирование водных полимерных дисперсий на основе гидропероксидного мономера 2-гидроперокси-2-метилгексен-5-ина-3.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06. — химия высокомолекулярных соединений. Государственный университет "Львовская политехника", Львов, 1996.

В работе изучены закономерности гомополимеризации гидропероксидного мономера 2-гидроперокси-2-метилгексен-5-ина-3 в воде и влияние элементарных актов полимеризации на формирование частиц дисперсной фазы и получение полимерных дисперсий с заданными свойствами. Полученные дисперсии используются в медицине для создания иммунодиагностических тестов.

Varvarenko S.M. Formation of water polymer dispersions on the basis of hydroperoxide monomer 2-hydroperoxy-2-methylhexene-5-yne-3.

Ph.D. thesis. State University "Lvivska Polytechnica", Lviv, 1996.

Homopolymerization of hydroperoxide monomer 2-hydroperoxy-2-methylhexene-5-yne-3 in water medium is investigated. An effect of elementary acts of polymerization both on the formation of particles and obtaining of polymer dispersions with certain properties is studied. Obtained dispersions are used in medicine for the creation of immunodiagnostic tests.



Ключові слова: гідропероксидний мономер, водне середовище, дисперсійна полімеризація, монодисперсність, гомогенна нуклеація.

Підп. до друку 12.09.96. Формат 60x84<sup>I</sup>/16  
Папір друк. № 2. Обс. друк. Умов. друк. арк. 1,5  
Умов. фарб.-відб. 1,5 Умовно-видав. арк. 1,37  
Тираж 100 прим. Зам. 448. Безплатно

---

ДУЛП 290646 Львів-ІЗ, Ст.Бандери, 12

---

Дільниця оперативного друку ДУЛП  
Львів, вул. Городоцька, 286

3.448, T. 100

438816

AB 35.487

**AB 35.487**