

**К МЕХАНИЗМУ ЗАРОЖДЕНИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ
В МИЦЕЛЛЯРНОЙ СТАДИИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Эмульсионная полимеризация (ЭП) обладает, по крайней мере, двумя специфическими свойствами, которые сильно отличают ее от других способов полимеризации. Это – высокая скорость процесса и прямая зависимость между скоростью и степенью полимеризации[1,2]. Примером такой системы является мицеллярная эмульсия мономер-вода, в которой полимеризация эффективно инициируется водорастворимым инициатором. При ЭП с самой начальной стадии полимеризации мицеллы начинают исчезать[3], и в системе появляются микрокапли мономера, содержащие в себе полимерные молекулы и растущий радикал. Эти капли принято называть полимерно-мономерными частицами (ПМЧ). После 5-10% конверсии мицеллярная эмульсия превращается в дисперсию, состоящую из двух наборов частиц: из капель мономера и ПМЧ, диаметр которых достигает 20-50 нм. После исчезновения мицелл число ПМЧ не меняется, а диаметр их непрерывно растет и при 60% конверсии мономера достигает порядка 100 нм.

Факт исчезновения мицелл и постоянство числа ПМЧ после их исчезновения стали основой для создания мицеллярной модели ЭП [3], согласно которой, ПМЧ зарождаются в водной фазе при диффузионном столкновении первичных или олигомерных радикалов с мицеллами. Однако нами ниже приводится теоретическое обоснование возможности получения латексов в немицеллярных системах мономер-вода и при термическом инициировании ЭП[4-6], указывающее на то, что зарождение ПМЧ не связано со столкновением мицелл со свободными радикалами, а протекает по механизму фазообразования из пересыщенных водных растворов мономера.

На рисунке приведено схематическое изображение превращения воды в полистирольный монодисперсный латекс в статической двухфазной системе стирол -0,2% водный раствор $K_2S_2O_8$ в отсутствие эмульгатора [5,6]. Стабильный латекс получается также при ЭП хлоропрена в отсутствие иницирующих веществ в водной фазе [4].

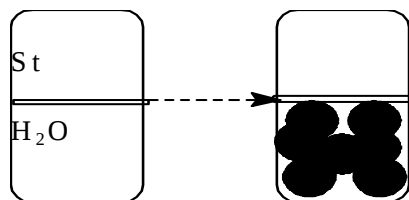


Рис. Схематическое изображение превращения водной фазы в латекс в статической двухфазной системе мономер–вода.

Для объяснения механизма зарождения ПМЧ в статической системе стирол–вода использована фундаментальная теория фазообразования из растворов. Согласно теории гетерогенных систем, новую поверхность раздела фаз можно создать путем упругой деформации межфазной поверхности, переводом некоторого количества веществ из одной фазы в другую и созданием на межфазной поверхности выпуклостей или впадин. Новую поверхность можно получить также разделением каждой из фаз на мелкие частицы. Если обе фазы жидкие, то минимальная работа для создания единицы поверхности при всех вышеуказанных способах одна и та же, она определяется только температурой и химическим потенциалом контактирующих фаз. Отсюда следует, что если выделившаяся теплота полимеризации способна перевести некоторое количество мономера из межфазной границы в объем воды, то можно считать, что реакции полимеризации способны также деформировать межфазную поверхность и дробить систему. Если же исходить из равновесного состояния исходной системы, то перенос некоторого количества мономера в насыщенную мономером водную фазу равносителен созданию пересыщения воды молекулами мономера, что и может послужить движущей силой образования микрокапель мономера в непосредственной близости от границы раздела фаз.

Для численных расчетов и количественной оценки движущей силы образования микрокапель мономера по описанному выше механизму мы использовали значение поверхностного натяжения (γ) на границе раздела мономер–вода. Для системы стирол–вода:

$$\gamma = 33 \text{ мДж/м}^2 \quad (1)$$

Площадь, которую занимает молекула на поверхности раздела фаз, равна $1/4$ ее поверхности[7], следовательно, поверхностная свободная энергия, приходящая на одну молекулу стирола, будет равна

$$E = \gamma/4\pi r_m^2 \approx 4 \cdot 10^{-18} \text{ мДж} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}, \quad (2)$$

где r_m — радиус молекулы стирола $\approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$

Для того, чтобы молекула стирола могла покинуть поверхность раздела фаз и дифундировать в водную фазу, необходима энергия, в три раза превышающая $4 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}$ (своей остальной частью, составляющей $3/4$ площади, молекула стирола связана с соседними молекулами, находящимися в объеме мономерной фазы). При радикальной полимеризации выделившаяся теплота реакции

примерно равна 20 ккал/моль , что в расчете на одну молекулу составляет примерно $1,4 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$. Таким образом, в эмульсии при каждом акте возникновения активного центра полимеризации на границе раздела фаз мономер– вода примерно 10 молекул мономера могут покинуть поверхность и попасть в насыщенную мономером водную фазу. В воде молекулы неполярных углеводов имеют тенденцию к ассоциации, и для зарождения устойчивой капли нужны небольшие пересыщения. Таким образом, реакции полимеризации на границе раздела фаз непременно приведут к попаданию новых молекул мономера в воду и образованию там устойчивых микрокапель. Согласно теории мицеллообразования в мицеллярных эмульсиях, появление микрокапель мономера в воде должно привести к растворению мицелл. Из теории мицеллообразования известно, что мицеллы в воде появляются тогда, когда концентрация молекулярно растворенного эмульгатора становится выше определенного критического значения, которое принято называть критической концентрацией мицеллообразования. При ККМ химические потенциалы молекул эмульгатора в воде μ_v и в мицеллах μ_m выравниваются и в системе устанавливается равновесие:

$$\mu_v = \mu_m. \quad (3)$$

Термодинамическим необходимым условием исчезновения мицелл в эмульсии является уменьшение химического потенциала молекулы эмульгатора в воде:

$$\mu_v < \mu_m. \quad (4)$$

Понижение концентрации эмульгатора в воде и нарушение условия равновесия (3) могут иметь место при появлении в системе новой межфазной поверхности и адсорбции молекул эмульгатора из водной фазы на эту поверхность.

Возможность образования микрокапель мономера при ЭП, вследствие полимеризации на поверхности раздела фаз мономер–вода, вытекает также из уравнения зависимости межфазного поверхностного натяжения от температуры:

$$\gamma = \gamma_0 (1 - T/T_c)^n, \quad (5)$$

где n – постоянная, зависящая от природы веществ (для органических жидкостей $n \approx 1,22$), T_c – критическая температура жидкости, при которой имеет место смешение фаз. Следовательно при каждом акте выделения теплоты реакции на отдельных участках границы раздела фаз γ сильно падает и протекает частичное смешивание жидкостей. Очевидно, что при наличии ПАВ в воде этот процесс будет протекать необратимо, что приведет к образованию устойчивых микрокапель мономера.

Таким образом, генерация полимерно-мономерных частиц при эмульсионной полимеризации представляется нам как процесс зарождения микрокапель из пересыщенного водного раствора мономера. Движущей силой

этого процесса является пересыщение, которое задается и поддерживается реакцией полимеризации, протекающей на границе раздела фаз мономер–вода.

ՆԵՐՈՐՈՒՄ ԷՍՈՒԼՄԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՄԻՑԵԼՅԱՐ ԷՏԱՊՈՒՄ ԴԻՄՊԵՐՍ ՓՈՒԼԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄՈՒՄ

Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Գ. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Գ. Մ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ

Հենվելով հետերոգեն համակարգերի հիմնարար տեսության վրա, թվային հաշվարկի օգնությամբ ցույց է տրված, որ միցելյար էմուլսիաներում լատեքսային մասնիկների առաջացումը մեծ հավանականությամբ ընթանում է գերհագեցած լուծույթներում ընթացող փուլազոյացման մեխանիզմով:

TO THE MECHANISM OF ORIGIN OF THE DISPERSE PHASE IN MICELLE STAGES OF EMULSION POLYMERIZATION

A. A. OGANESYAN, G. K. GRIGORYAN and G. M. MURADYAN

It is shown, that the mechanism of formation polymer-monomer particles at emulsion polymerizations is process of origin of a new phase of a water solution a monomer. It is shown, that driving force of this process is heat of polymerization which is allocated on border of the unit of phases monomer–water.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Bovey F.A., Kolthoff I.M., Medalia A.I., Meehan E. J.* Emulsion polymerization, 1955, p.165, New York, London
- [2] *Peter A. Lovell, Mohamed S. El-Aasser.* Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, ISBN: Hardcover, 1997, p. 218.
- [3] *Harkins W.D*// J. Polymer Sci., 1950, v.5, p.217.
- [4] *Оганесян А.А., Мелконян Л.Г., Грицкова И.А., Багдасарян Р.В.* // Арм. хим. ж., 1971, т.24, №3, с. 284.
- [5] *Оганесян А.А., Бояджян В.Г., Гукасян А.В., Грицкова И.А., Проведников А.Н.* // ДАН СССР, 1985, т. 281, №5, с. 1145.
- [6] *Оганесян А.А., Григорян Г.К.* // Хим.ж. Армении, 2003, т.56, №4, с. 121.
- [7] *Адамсон А.А.* Физическая химия поверхностей. М., Мир, 1979, с. 567.

Институт органической химии
НАН Республики Армения, Ереван

**А. А. ОГАНЕСЯН
Г. К. ГРИГОРЯН
Г. М. МУРАДЯН**

Поступило 3 III 2006