

УДК 66.095.262.3

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕПОЛЯРНЫХ МОНОМЕРОВ (РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О КИНЕТИКЕ И ТОПОХИМИИ)

Павлюченко В. Н., Иванчев С. С.

Обсуждены кинетика, топохимия и механизм эмульсионной полимеризации неполярных мономеров с учетом данных, полученных в последние десять лет. Рассмотрена роль компонентов системы, особенности протекания элементарных реакций и теория эмульсионной полимеризации.

Библиография — 113 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	715
II. Качественная картина эмульсионной полимеризации и теория Смита — Эварта	716
III. Число частиц в полимеризующейся эмульсионной системе	720
IV. Число свободных радикалов в полимерно-мономерной частице	722
V. Концентрация мономера в полимерно-мономерной частице	724
VI. О градиенте концентрации мономера	727
VII. Элементарные реакции полимеризации в эмульсионных системах	730
VIII. Топохимия	737
IX. Заключение	742

I. ВВЕДЕНИЕ

Эмульсионная полимеризация (ЭП) — широко распространенный, удобный в технологическом оформлении способ получения полимеров, характеризующийся рядом специфических особенностей. В обычных методах ЭП полимеризующийся мономер диспергируется в воде, а полимер получается в виде латекса. Все преимущества (и недостатки) ЭП определяются гетерогенностью системы, возможностью локализации элементарных реакций полимеризации в различных зонах. Совершенствование технологии проведения ЭП, возможность управления структурой и эксплуатационными свойствами образующихся полимеров определяются уровнем разработки общей теории ЭП, правильно отражающей кинетические и топохимические особенности процесса. Трудность создания такой теории обусловлена, во-первых, многофазностью эмульсионной системы, во-вторых, многообразием параметров, определяющих механизм и кинетику ЭП. Это многообразие обусловлено не только различиями в реакционной способности реагентов в конкретных системах, но также разным характером их распределения по фазам. Все это усложняет установление локальных зон, в которых имеют место элементарные акты ЭП, и определение концентраций реагентов в этих зонах, и, следовательно, затрудняет кинетическое описание эмульсионного процесса.

Таким образом, одна из главных проблем теории ЭП — установление мест протекания элементарных реакций и локальных концентраций реагентов в этих местах. Следует заметить, что одна и та же элементарная реакция может протекать в нескольких локальных зонах системы. Теоретическое обоснование наличия локальных зон, их числа и характе-

ра распределения реагентов по этим зонам, установление их реакционной способности в зависимости от места нахождения — основные задачи теории ЭП.

К настоящему времени наибольшая определенность достигнута для ЭП неполярных, малорастворимых в воде мономеров в присутствии эмульгаторов ионогенного типа и водорастворимых инициаторов. Однако существующие теории не дают полного объяснения даже для данного сравнительно узкого круга эмульсионных процессов. Постоянно появляющиеся новые экспериментальные результаты, безусловно, расширяют наши представления и углубляют понимание процессов, протекающих в сложных эмульсионных системах.

В настоящем обзоре будут рассмотрены, главным образом, результаты исследований, опубликованные в последние 8—10 лет и относящиеся в основном к ЭП неполярных мономеров. Особое внимание будет уделено тем работам, которые не подвергались подробному анализу в обзорной литературе, либо вообще не обсуждались. Отметим, что подробный анализ работ по ЭП полярных мономеров дан в обзорах Елисейвой [1, 2].

Прежде чем перейти к обзору новейших работ по ЭП, остановимся кратко на существующих представлениях, основанных на ранних исследованиях, и на некоторых основных направлениях, по которым велось их уточнение и усовершенствование.

II. КАЧЕСТВЕННАЯ КАРТИНА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ТЕОРИЯ СМИТА — ЭВАРТА

Рассмотрим наиболее типичные эмульсионные системы, а именно, системы, в которых полимеризация протекает по радикальному механизму в присутствии мицеллообразующих поверхностно-активных веществ; при этом дисперсионной средой является вода, а дисперсной фазой — неполярный, малорастворимый в воде мономер.

Основные принципы технологии процессов ЭП, протекающих в указанных системах, были известны уже в начале нашего столетия [3—5]. Однако представления о механизме ЭП были далеки от современных. Полагали, что ЭП протекает в каплях эмульсии. Фикентчер [6] первым отказался от такого взгляда и предположил, что полимеризация происходит в водной фазе. Позднее более полные качественные представления об ЭП неполярных мономеров были развиты в работах [7, 8] и в выполненных независимо от них исследованиях [9, 10]. Отметим лишь основные положения, следующие из этих работ.

1. ЭП — обычный радикальный процесс полимеризации, и его особенности объясняются тем, что места реакции — мицеллы и полимерно-мономерные частицы (ПМЧ) являются дискретными объемами.

2. На начальной стадии эмульсионная система состоит из смеси мицелл эмульгатора, ПМЧ и больших капель мономера.

3. Полимеризация начинается только в мицеллах, которые затем превращаются в ПМЧ, а мономерные капли, в которых процесс практически не развивается, служат лишь источником мономера; при этом диффузия мономера из капель в ПМЧ не лимитирует процесса, что приводит к установлению в ПМЧ равновесной концентрации мономера, сохраняющейся пока существуют капли.

На основе этих представлений Смит и Эварт [11] разработали количественную теорию ЭП [11] неполярных мономеров (точнее, теорию ЭП стирола на персульфате в присутствии ионогенных поверхностно-активных веществ), которая затем была распространена на другие системы.

Работа Смита и Эварта [11], опубликованная в 1948 г., явилась наиболее крупным событием в области исследований ЭП и остается таковым и по настоящее время. Практически ни одно исследование по количественной теории ЭП не обходится без ссылки на указанную работу.

Остановимся на некоторых положениях этого исследования. Используя принцип квазистационарности, Смит и Эварт предложили несколько вариантов решения кинетического уравнения ЭП. В общем виде условие квазистационарности для частиц N_n , содержащих n радикалов, может быть записано

$$N_{n-1}(R_i/N) + N_{n+1}k_0a(n+1)/v + N_{n+2}k_t(n+2)(n+1)/v = N_n(R_i/N) + N_nk_0an/v + N_nk_tn(n-1)v, \quad (1)$$

где R_i — общая скорость входа радикалов во все частицы, N — общее число частиц в единице объема, v — объем частицы, n/v — концентрация свободных радикалов в частице, a — поверхность частицы, k_0 — константа скорости выхода радикалов из частицы, k_t — константа скорости обрыва. Таким образом, левая и правая части уравнения (1) состоят соответственно из слагаемых, которые описывают процессы исчезновения частиц, содержащих n радикалов, и их появления.

Смит и Эварт рассмотрели три случая.

1. Случай $n \ll 1$ соответствует высокой скорости выхода радикалов из частиц или малой доле частиц, содержащих радикал. Общее число радикалов $R = N_1$ и уравнение (1) принимает вид:

$$N_1k_0a/v = N_0R_i/N. \quad (2)$$

Так как $N_0 \approx N$, то $R \approx N_1 \approx R_i v / k_0 a$ и

$$-d[M]/dt = k_p[M](R_i v / k_0 a) \quad (3)$$

или

$$-d[M]/dt = k_p[M]V_p c_p, \quad (4)$$

где k_p — константа роста цепи, V_p — общий объем частиц, c_p — общая концентрация радикалов в частицах, $[M]$ — концентрация мономера в частице.

Таким образом, скорость эмульсионной полимеризации пропорциональна общему объему частиц. Однако этот случай редко реализуется на практике и не находит широкого экспериментального подтверждения.

2. Случай $n = 1/2$, т. е. скорость выхода радикалов из частиц мала, а скорость обрыва цепи высока. Данное обстоятельство приводит к тому, что ПМЧ может содержать не более одного радикала, причем каждый следующий радикал, попадающий в частицу, вызывает мгновенную рекомбинацию двух радикалов. В результате только половина частиц имеет радикал. С учетом принятых допущений общее число радикалов должно быть равно $N/2$. Отсюда получаем уравнение скорости ЭП, где скорость пропорциональна числу частиц:

$$-d[M]/dt = k_p[M]nN. \quad (5)$$

Этот вывод подтверждается многочисленными экспериментальными данными.

3. Случай $n \gg 1$ сравнительно тривиален и описывается зависимостями, характерными для обычной радикальной полимеризации в гомогенных системах. Уравнение (1) принимает вид:

$$R_i/N = 2k_t(n^2/v), \quad (6)$$

откуда после нахождения n получим

$$-d[M]/dt = k_p[M](V_p R_i / 2k_t)^{1/2}, \quad (7)$$

т. е. скорость ЭП зависит только от общего объема частиц и не зависит от их числа.

Особый интерес представляет второй случай, который наиболее часто реализуется на практике и отражает особенности ЭП (поэтому теорию Смита — Эварта часто отождествляют именно с этим случаем). Рассмотренная качественная картина и количественная теория дают объяснение кинетическим особенностям ЭП. Как известно, кинетическая кривая ЭП неполярных мономеров состоит из трех участков (рис. 1):

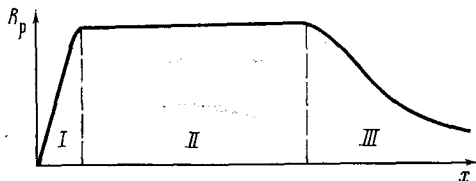


Рис. 1. Зависимость скорости ЭП от степени конверсии (x) мономера в полимер

сравнительно небольшой участок I, характеризующийся ростом скорости полимеризации (R_p); участок II с постоянной величиной R_p и участок III со снижением R_p .

На основании рассмотренных представлений участок I, называемый часто мицеллярным этапом ЭП, можно объяснить формированием (нуклеацией) ПМЧ и ростом их числа. После исчезновения мицеллярного мыла, адсорбированного частичками, образования новых частиц не происходит и R_p на стационарном участке II благодаря постоянству всех параметров (k_p , n , N [M]) не изменяется. После исчезновения капель мономера начинается этап III, когда весь мономер содержится в ПМЧ, и скорость полимеризации вследствие уменьшения величины [M] в ПМЧ снижается.

Таким образом, уравнение (5) описывает стационарный участок ЭП, который в зависимости от типа мономера продолжается до 50—70% конверсии. По существу это уравнение включает все кинетические параметры: концентрации реагентов (мономера, инициатора, эмульгатора) и константы элементарных реакций, хотя в явном виде в уравнение входят только k_p и [M]. Остальные концентрации и константы включены в параметр N , который согласно теории Смита — Эварта определяется уравнением:

$$N = k(R_i/\mu)^{2/3}(S_0[E])^{3/5}, \quad (8)$$

где μ — скорость увеличения объема полимерной частицы; S_0 — площадь, занимаемая 1 г эмульгатора; [E] — концентрация эмульгатора; k — константа (изменяется в пределах 0,37—0,53). Как видно из уравнения (8), число частиц зависит от скорости иницирования, а, следовательно, от константы иницирования и концентрации инициатора, а также от концентрации эмульгатора. Несколько необычные показатели степени при концентрации эмульгатора и скорости иницирования объясняются тем, что при постоянной скорости увеличения объема частицы общая поверхность частиц должна расти пропорционально времени в степени $3/5$.

Рассмотрим вывод уравнения (8) при допущении, что все образующиеся в водной фазе свободные радикалы захватываются мицеллами. При этом условии

$$dN/dt = R_i; \quad (9)$$

изменение объема частицы за промежуток времени от τ до t

$$v_{tt} = \mu(t - \tau) \quad (10)$$

сопровождается изменением поверхности частицы

$$a_{tt} = \theta(t - \tau)^{2/3}, \quad (11)$$

где

$$\theta = [(4\pi)^{1/3}/3\mu]^{3/2}. \quad (12)$$

Тогда общая поверхность всех частиц будет изменяться в соответствии с уравнением

$$A_p = R_t \theta \int_0^t (t - \tau)^{2/3} dt = \frac{3}{5} R_t \theta t^{5/3}. \quad (13)$$

Так как в момент исчезновения свободного мыла или в момент завершения образования частиц t_1 величина A_p равна $S_0[E]$, то можно записать:

$$t_1 = (5S_0[E]/3R_t\theta)^{3/5}. \quad (14)$$

Отсюда число частиц

$$N = R_t t_1 = R_t^{3/5} (5S_0[E]/3\theta)^{3/5} = 0,53 (R_t/\mu)^{3/5} (S_0[E])^{3/5}. \quad (15)$$

Нетрудно показать, что в другом случае, когда образующиеся радикалы будут захватываться и частицами при существующих мицеллах, уравнение для числа частиц будет иметь аналогичный вид с той лишь разницей, что величина k будет несколько меньше (0,37).

Следует обратить внимание на то, что концентрация инициатора и, следовательно, скорость инициирования довольно своеобразно проявляют себя в ЭП. Прежде всего они влияют на число частиц, время формирования которых зависит от скорости исчезновения мицеллярного мыла. С момента исчезновения мицелл новые частички не образуются, и скорость инициирования уже перестает влиять на общую скорость ЭП. Таким образом, добавление новой порции инициатора на втором этапе ЭП не приводит к увеличению скорости полимеризации, поскольку количество радикалов в ПМЧ при этом не может измениться.

Константа обрыва (k_t) в кинетическое уравнение не входит, так как в классическом варианте (при $n=0,5$) она не лимитирует процессы, определяющие время жизни радикалов и их число в частице. Однако, если допустить возможность пребывания в частице двух или более радикалов, то величина k_t будет играть определяющую роль и ее влияние на n может быть отражено следующим уравнением [12]:

$$n = \frac{4}{3} r^3 \pi N_A \omega_i^{1/2} / k_t^{1/2}, \quad (16)$$

где r — радиус частицы, ω_i — скорость инициирования. В этом случае большое значение имеет и вязкость ПМЧ, которая проявляется в эффекте Тромсдорфа (увеличение скорости полимеризации и молекулярной массы полимера за счет снижения k_t в вязких средах). Кстати, привлечение эффекта Тромсдорфа для объяснения высоких скоростей и молекулярных масс полимеров при ЭП неправомерно при использовании классических представлений Смита и Эварта. Сделав допущение о пребывании в ПМЧ более одного радикала, мы тем самым указали на возможность отклонения от теории Смита — Эварта.

Вскоре после опубликования исследования Смита и Эварта появился ряд работ [13—15], в которых обсуждаются подобные отклонения. За-

метим, что сообщения подобного рода продолжают появляться и сейчас, и в них наряду с выявлением причин отклонения от теории Смита — Эварта, затрагиваются и другие проблемы ЭП. Например, рассматривается возможность влияния коллоидно-химических параметров эмульсионной системы на константы элементарных реакций, на механизм образования и морфологию полимерных частиц и т. д. Чтобы не запутаться в огромном фактическом материале и сделать его изложение не слишком сумбурным, попытаемся проанализировать накопившиеся экспериментальные результаты, последовательно рассматривая параметры, определяющие кинетику и топохимию ЭП.

Вначале рассмотрим концентрационные параметры $[M]$, n и N , анализируя причины их изменений в тех или иных пределах и топохимические следствия этих изменений, а затем перейдем к рассмотрению констант элементарных реакций ЭП.

III. ЧИСЛО ЧАСТИЦ В ПОЛИМЕРИЗУЮЩЕЙСЯ ЭМУЛЬСИОННОЙ СИСТЕМЕ

Рассматривая данный параметр, как впрочем и другие параметры ЭП, мы будем иметь в виду прежде всего второй участок ЭП, характеризующийся постоянной скоростью полимеризации. Это наиболее интересный в теоретическом отношении этап ЭП; в зависимости от типа мономера и температуры он обычно продолжается от 5—10 до 50—70% конверсии. Естественно, для соблюдения условия постоянства скорости необходимо, чтобы параметры, входящие в уравнение (5), на данном этапе ЭП оставались постоянными.

Действительно, постоянство N доказано во многих случаях [11, 16]. Об этом могут свидетельствовать и сравнительно новые данные для эмульсионных систем, отличающихся от исследованных Смитом и Эвартом объектов. Например, показано [17], что величина N в ходе полимеризации стирола, инициированной маслорастворимым инициатором (азодизобутиронитрилом), остается постоянной на протяжении всего интервала II. В работе [18] при ЭП стирола в присутствии смеси ионогенного и неионогенного ПАВ также показано постоянство числа частиц. В работах [19, 20] неизменность числа частиц в интервале II установлена для такой нетипичной системы, как ЭП стирола на $K_2S_2O_8$ в отсутствие эмульгатора. В данном случае стабилизация ПМЧ осуществлялась за счет концевых заряженных SO_4^- -групп макромолекул, образующихся при распаде персульфата и инициирования полимеризации анион-радикалами. На работах [18—20] более подробно мы остановимся при обсуждении структуры ПМЧ.

Однако наряду с данными, укладывающимися в представление Смита и Эварта, известно немало результатов, свидетельствующих об изменении числа частиц в ходе ЭП на этапе II. Первым, кто дал теоретическое обоснование подобным явлениям, был Медведев [21]. Он предположил, что адсорбционные слои на поверхности латексных частиц в определенной мере сохраняют способность к межфазовому обмену между собой; это приводит к взаимозависимости процессов полимеризации, протекающих в различных ПМЧ, и позволяет рассматривать ЭП как квазигомогенный процесс. Для подтверждения этого предположения Медведев приводит данные по изменению числа частиц, их общей поверхности и диаметра при различных степенях превращения стирола и метилметакрилата [21]. Из рис. 2 видно, что N резко уменьшается с глубиной полимеризации, тогда как общая поверхность частиц сохраняется постоянной.

Изменение числа ПМЧ в ходе ЭП наблюдалось и нами [22] при полимеризации стирола, инициированной гидроперекисью кумола в присутствии катионоактивного ПАВ — алкамона ДС ($C_{12-18}H_{25-37}OSCH_2^+ \cdot NCH_3(C_2H_5)_2CH_2SO_4^-$), хотя зависимость N от степени конверсии имела более сложный характер (рис. 3). Однако и в этом случае общая поверхность частиц после достижения максимальной величины сохраняется неизменной. Увеличение числа ПМЧ до 30% конверсии в данной системе может быть объяснено очень высокой концентрацией эмульга-

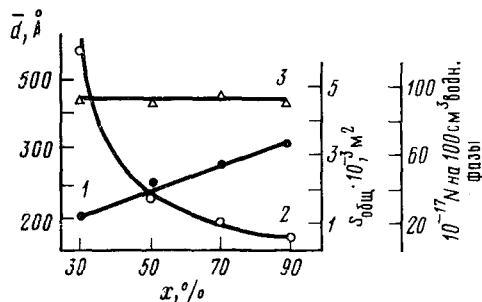


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость диаметра \bar{d} (1), числа N (2) и общей поверхности частиц $S_{\text{общ}}$ (3) от степени конверсии стирола [21]

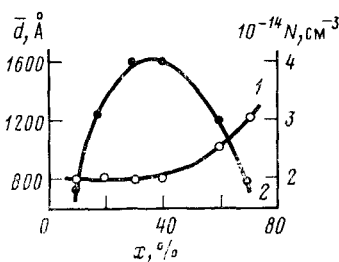


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость диаметра (1) и числа частиц (2) от конверсии. Алкамон ДС — 0,026 моль/л водной фазы, гидроперекись кумола — 0,01 моль/л стирола; соотношение мономер : вода = 1 : 7; 60° С; pH 3 [22]

тора и продлением мицеллярного этапа ЭП до указанной конверсии. На возможность сохранения мицеллярного мыла до высоких конверсий мономера указывается также в работе [23].

Приведенные результаты показывают, что допущение Смита и Эварта о дискретности латексных частиц в ряде случаев не подтверждается. В связи с этим возникает предположение о том, что адсорбционные слои из молекул эмульгатора являются основным местом протекания элементарных реакций ЭП. Наличие межфазного обменного взаимодействия между отдельными ПМЧ позволяет воспользоваться усреднением протекающих процессов по основному параметру — общему количеству мыла в системе, и положить в основу кинетической схемы обычную систему реакций радикальной полимеризации с отнесением концентраций реагентов к объему адсорбционных слоев ПМЧ.

На основании развитых представлений Медведев предложил кинетические уравнения, в которые не входит число ПМЧ. Например, при инициировании ЭП водорастворимым инициатором уравнение скорости ЭП имеет следующий вид:

$$R_p = k_p [I]^{1/2} [E]^{1/2} [M]^0. \quad (17)$$

Теория Медведева в отдельных случаях удовлетворительно описывает качественные и количественные особенности ЭП. Однако ее вряд ли следует считать более общим подходом к объяснению и описанию закономерностей ЭП, чем теория Смита — Эварта, поскольку выводы Медведева базируются главным образом на опытах, проведенных в присутствии больших концентраций эмульгатора и инициатора, т. е. в условиях образования на ранних стадиях процесса очень большого количества частиц, которые вследствие быстрого роста адсорбционной насыщен-

ности системы могут флокулировать. Аналогичные явления, вероятно, могут иметь место и при недостаточно эффективном стабилизирующем действии применяемого ПАВ или при малой скорости адсорбции эмульгатора на быстро образующейся поверхности, что имеет место при полимеризации полярных мономеров [24]. Кроме того, необходимо отметить, что предполагаемый Медведевым межфазный обмен плохо согласуется с таким фактом как ЭП на долгоживущих радикалах при радиационном иницировании и последующей пост-полимеризации после прекращения облучения [25, 26].

Таким образом, рассмотренная теория Медведева не в состоянии описать все многообразие явлений при ЭП. Однако она хорошо дополняет теорию Смита — Эварта и при разумном определении границ применимости оправдана. Однако следует подчеркнуть, что представление о дискретности латексных частиц в случае ЭП неполярных мономеров, дающих обычно хорошо стабилизированные частички, является более общим. По этой причине кинетические идеи, основанные на установлении числа частиц в эмульсионной системе и числа радикалов в них, вероятно, более плодотворны и в настоящее время продолжают развиваться.

IV. ЧИСЛО СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ПОЛИМЕРНО-МОНОМЕРНОЙ ЧАСТИЦЕ

Как уже указывалось ранее, существует принципиальная возможность существования в одной ПМЧ более одного свободного радикала, что не соответствует представлениям Смита и Эварта. Такая возможность теоретически обоснована еще в 1957 г. Штокмайером [13], который расчетным путем показал, что ПМЧ диаметром более 1000 Å могут содержать несколько радикалов, т. е. сочетание большого объема частички и высокой вязкости (при равновесном набухании при 50°С концентрация полимера стирола в ПМЧ составляет 43%) обуславливает возможность существования в ПМЧ нескольких радикалов благодаря снижению вероятности их обрыва. Позднее Ван-дер-Гофф [14], используя уравнение (5), рассчитал на основании данных по ЭП стирола в присутствии гидроперекиси кумола число радикалов в ПМЧ в зависимости от ее диаметра и показал, что даже для частиц сравнительно небольшого диаметра возможны значительные отклонения от $n=1/2$ (рис. 4).

Так как диаметр частички и ее вязкость (на этапе III) в ходе полимеризации возрастают, то и число радикалов в ПМЧ должно увеличиваться. Например, для ЭП стирола произведен подобный расчет [27] и показано, что, если на стационарном участке ЭП число радикалов изменяется не очень сильно (от 0,5 до 1,0), то после исчезновения капель мономера (интервал III) благодаря быстрому нарастанию вязкости в ПМЧ происходит резкое увеличение числа радикалов (рис. 5). Аналогичные расчеты выполнены в [28].

При исследовании ЭП стирола в присутствии гидроперекиси кумола (0,01 моль/л стирола) и катионоактивных ПАВ — алкамонов (0,026 моль/л водной фазы; соотношение фаз мономер: вода = 1:7, 60°С) нами также показана возможность нахождения в одной ПМЧ нескольких радикалов (табл. 1), причем установлено, что n зависит не только от размера частички, но также и от скорости иницирования [12]. В работе [12] благодаря специфике действия эмульгатора оказалось возможным путем изменения рН водной фазы увеличивать диаметр частиц при одновременном возрастании скорости иницирования полимеризации. При условии нахождения в ПМЧ нескольких радикалов влияние скорости иницирования на величину n может быть описано уравнением (16).

ТАБЛИЦА 1

Влияние диаметра частицы (d) и скорости иницирования (w_i) на число радикалов (n) в ПМЧ при ЭП стирола [12]

pH	$10^3 \cdot R_p$, моль/л стирола/с	$10^8 \cdot w_i$, моль/л стирола/с	$10^{-14} \cdot N$, см $^{-3}$	\bar{d} , Å	n
3	1,62	6,60	1,02	1200	1,61
5	1,91	9,16	0,53	1500	3,27
7	1,02	2,00	0,41	1620	2,22
9	0,70	1,17	0,30	1800	2,12
11	1,40	6,34	0,17	2200	7,47
12	1,92	10,70	0,13	2400	13,4

Таким образом, рассмотрение еще одного основного параметра ЭП указывает на дополнительные ограничения применимости теории Смита—Эварта, связанные с диаметром латексных частиц. Теория в полном объеме пригодна лишь для частиц диаметром менее 1000 Å. Однако следует заметить, что уравнение (5) при корректировке по числу ради-

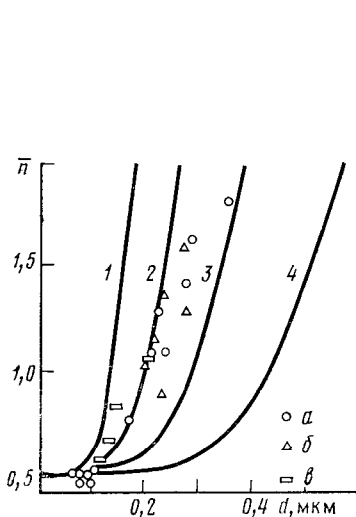


Рис. 4

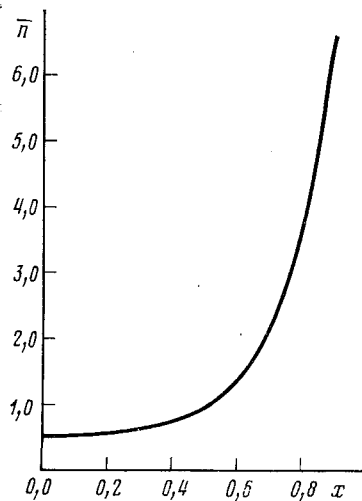


Рис. 5

Рис. 4. Среднее число радикалов в частице (\bar{n}) как функция диаметра частицы [14]; a , b , v — экспериментальные точки (a — для $K_2S_2O_8$, 50°C; b — для $K_2S_2O_8$, 40°C; v — для ГПК, 50°C); кривые — расчет для величин $\lg(fk_d(I)/k_t)$, равных — 12 (1), — 13 (2), — 14 (3) и — 15 (4); κ_d — константа разложения инициатора, f — эффективность иницирования [33]

Рис. 5. Теоретическая зависимость среднего числа радикалов в частице \bar{n} от конверсии x [27]

калов удовлетворительно описывает ЭП на стационарном участке и при возникновении больших частиц (так как n на этапе II изменяется мало ввиду того, что скорость иницирования, как показано в [29], остается практически постоянной).

В заключение отметим, что теоретические расчеты числа свободных радикалов в ПМЧ в значительной степени осложняются возможностью их выхода из частиц. В недавно опубликованном обзоре [30] данный вопрос рассматривается достаточно подробно. При этом обращается внимание на то, что процессы десорбции и реадсорбции радикалов частица-

ми имеют особое значение при ЭП полярных мономеров, таких как винилацетат и винилхлорид, в то время как на кинетику ЭП неполярных мономеров, например, стирола, они влияют мало.

V. КОНЦЕНТРАЦИЯ МОНОМЕРА В ПОЛИМЕРНО-МОНОМЕРНОЙ ЧАСТИЦЕ

При обсуждении этого важного параметра ЭП возникает ряд вопросов, имеющих принципиальное значение и широко обсуждаемых в последние годы.

1. Какова концентрация мономера в ПМЧ и имеет ли она равновесный характер.

2. Влияет ли диффузия мономера из капель в ПМЧ на установление концентрации.

3. Является ли концентрация мономера в частице постоянной в ходе полимеризации.

4. Каков характер распределения мономера по объему частицы.

Теория Смита—Эварта, как известно, дает однозначные ответы по крайней мере на три первых вопроса. Последний вопрос, который в классической теории не рассматривается, имеет особое значение, поскольку он затрагивает не только кинетический аспект ЭП, но также и вопрос о механизме формирования латексной частицы и о ее морфологии. Безусловно, все поставленные вопросы относятся к стационарному этапу ЭП, поскольку ответы на них призваны в первую очередь дать объяснение его существования в ЭП. Представления Смита и Эварта изложены выше, поэтому мы ограничимся лишь рассмотрением физического обоснования величины концентрации мономера в частице, данного Мортонем [31].

Равновесное набухание латексных частиц в присутствии свободного мономера Мортон рассматривает по аналогии с равновесием при набухании сетчатого полимера в растворителе; только в этом случае набухание в латексных частицах ограничивают не межмолекулярные связи, как в сшитом полимере, а поверхностная энергия на границе раздела частица—водная фаза. Подобное рассмотрение позволяет получить уравнение (18), сходное по виду с известным соотношением Флори—Хаггинса [32]:

$$2\Phi_m\sigma/RT\bar{r} = -[\ln(1-\Phi_p) + \left(1 - \frac{1}{\bar{p}}\right)\Phi_p + \chi\Phi_p^2], \quad (18)$$

где Φ_m —объемная доля мономера в набухшей частице, Φ_p —объемная доля полимера в набухшей частице, σ —межфазное натяжение, R —газовая постоянная, T —абсолютная температура, χ —параметр взаимодействия мономер—полимер, \bar{p} —среднечисловая степень полимеризации.

Из уравнения (18) следует, что представление о постоянстве концентрации мономера в ПМЧ, строго говоря, не вполне точное, так как величина Φ_m зависит от радиуса частицы и межфазного натяжения—параметров, изменяющихся в ходе полимеризации. Однако ввиду того, что увеличение радиуса частицы в процессе ЭП компенсируется ростом межфазного натяжения, это представление можно использовать как хорошее приближение. Вычисления, основанные на уравнении Мортон, показывают, что концентрация мономера в ПМЧ изменяется очень незначительно при изменении диаметра частицы в пределах 500—1000 Å, а концентрация эмульгатора на частице составляет от 2 до 5% от массы мономера [33, 34].

Известно довольно много экспериментальных данных [35, 36], подтверждающих постоянство концентрации мономера в ПМЧ и ее равновесный характер, определяемый способностью полимерной частички набухать в мономере. Подобные данные продолжают появляться. Например, в работе [37] путем отделения капель мономера и определения выхода полимера рассчитана концентрация стирола в ПМЧ, которая составила 5—6 моль/л, что соответствует равновесному набуханию полистирола в собственном мономере [38]. Аналогичная величина получена на основании кинетических данных [12] — по отклонению кривых накопления полимера от линейности, наблюдающемуся в момент исчезновения капель мономера, и расчету соотношения мономер — полимер. В работе [37] показано также, что диффузия не лимитирует процесс установления равновесной концентрации стирола в ПМЧ, так как скорость диффузии мономера в латексные частицы в 2—3 раза превышает скорость его полимеризации. Данный результат полностью соответствует классической теории ЭП.

Однако в последнее время появляются работы, в которых указывается на отсутствие установления равновесной концентрации в ПМЧ даже при ЭП стирола. В частности, вопрос о концентрации мономера в частице рассматривается в работе [39], посвященной изучению ЭП стирола в присутствии ароматических растворителей. Авторы обнаружили, что введение растворителя в систему приводит к снижению скорости ЭП, причем снижение, как видно из табл. 2, выражено в большей степени, чем это соответствует уменьшению концентрации мономера. Принимая во внимание, что при введении растворителя в систему число частичек не снижается (наоборот, происходит небольшое увеличение их числа), авторы [39] делают вывод о том, что снижение скорости обусловлено не уменьшением числа частиц, а снижением скорости полимеризации в расчете на частицу (R_{pp}). Уменьшение R_{pp} авторы связывают со снижением вязкости в латексной частице и, как следствие, с уменьшением вклада эффекта Тромсфорда, о чем может свидетельствовать значительное уменьшение характеристической вязкости $[\eta]$ образующегося полимера с ростом концентрации этилбензола. Уменьшение $[\eta]$ нельзя объяснить одной передачей цепи на растворитель, поскольку этилбензол в этом отношении аналогичен самому стирулу. Расчет величины $c^2/[\eta] \cdot R_{pp}$, связанной с соотношением $k_p/k_t^{1/2}$, показывает, что ее непостоянство при различных концентрациях этилбензола может быть связано только с изменением константы бимолекулярного обрыва при условии постоянства константы скорости роста цепи, что вполне вероятно.

Объяснение наблюдаемых явлений с помощью эффекта Тромсдорфа приводит, во-первых, к допущению о существовании в ПМЧ более одно-

ТАБЛИЦА 2

Эмульсионная полимеризация стирола в присутствии
этилбензола [39]

Этилбензол, %	c , моль/л	R_{pp}	$[\eta]$ дм ³ /г	$c^2/[\eta] R_{pp}$ моль ² ·дм ⁻³ ·г·ч
0	8,69	1,99	1,60	2,4
10	7,82	1,66	0,90	4,1
25	6,57	0,63	0,65	10,5
50	4,35	0,17	0,34	32,7

Примечания: c — концентрация стирола в масляной фазе; $[K_2S_2O_8]=0,01\%$; концентрация лаурилсульфата натрия в масляной фазе $\rightarrow 2$ масс. %; соотношение фаз масло:вода = 1:2.

го радикала, что, как мы видели, для достаточно больших частиц вполне возможно, а во-вторых, к выводу об изменении вязкости в ПМЧ при изменении концентрации растворителя. Если допустить, что по термодинамическим свойствам этилбензол и стирол практически не различаются, то изменения вязкости в ПМЧ не должно было бы происходить, поскольку соотношение (мономер+растворитель): полимер, определяемое равновесием между масляной фазой в каплях и в ПМЧ, должно быть постоянным независимо от присутствия растворителя и от его концентрации. Однако уменьшение вязкости в ПМЧ с ростом концентрации растворителя, о чем авторы [39] судят по уменьшению гелевого эффекта, свидетельствует об обратном, т. е. замена части мономера на растворитель приводит к тому, что соотношение (мономер+растворитель): полимер больше, чем соотношение мономер:полимер в случае проведения ЭП без растворителя. Указанный результат, по мнению авторов [39], свидетельствует о неравновесном набухании ПМЧ, причем при переходе к системе с одним стиролом (без растворителя) неравновесный характер набухания возрастает.

Данные работы [40] также могут указывать на неравновесный характер набухания ПМЧ. Показано, что остановка процесса путем охлаждения полимеризационной системы стирол — динитрил азонизомасляной кислоты — Ц-40 (оксиэтилированный цетиловый спирт — $C_{16}H_{33}O \cdot (C_2H_4O)_{40}H$) до $10^\circ C$ и выдержка при указанной температуре приводит к более высокой скорости ЭП после нагрева системы до $60^\circ C$, чем при обычном варианте проведения полимеризации. Авторы [40] полагают, что выдержка системы при $10^\circ C$ позволяет достичь частицам равновесного набухания, тогда как в обычных условиях концентрация мономера в ПМЧ ниже равновесной. Однако результаты [40], на наш взгляд, могут иметь и другую трактовку. В частности, возрастание скорости после остановки реакции можно объяснить не увеличением концентрации мономера в ПМЧ, а изменением дисперсности, например, в результате квазиспонтанного эмульгирования. Безусловно, подобные эксперименты могли бы быть более убедительными, если бы остановка производилась не на мицеллярном, а на стационарном этапе ЭП, когда формирование частичек завершено.

Следует подчеркнуть, что результаты работ [39, 40] получены в довольно специфических условиях и вряд ли могут быть распространены на большинство традиционных эмульсионных систем. В работе [39] принятое допущение об идентичности термодинамических свойств систем стирол — полистирол и этилбензол — полистирол нам представляется не вполне корректным, поскольку параметры χ_1 , характеризующие взаимодействие полимера и растворителя, могут существенно различаться для указанных систем. В литературе отсутствуют данные о величине χ_1 для системы полистирол — этилбензол. Сопоставление таких систем как стирол — полистирол ($\chi_1=0,33$), толуол — полистирол ($\chi_1=0,428$), ксилол — полистирол ($\chi_1=0,41$) [41] показывает, что различия термодинамических свойств растворов полистирола в этилбензоле и стироле могут быть значительными. Что касается работы [40], то к уже отмеченным сомнениям следует добавить то, что в данном исследовании использовался неионогенный эмульгатор в довольно больших концентрациях. В указанных условиях возникновение прочного структурно-механического барьера могло препятствовать проникновению мономера в ПМЧ. В то же время, как было показано выше, результаты, получаемые для систем с ионогенным эмульгатором в умеренных концентрациях, обычно указывают на равновесный характер набухания ПМЧ.

VI. О ГРАДИЕНТЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МОНОМЕРА

Наряду с проблемой определения концентрации мономера в ПМЧ заслуживает внимания и вопрос о характере распределения мономера по объему латексной частицы. До недавнего времени этот вопрос практически не обсуждался и возник благодаря исследованиям Вильямса и сотр. [29, 42—47]. Суть представлений Вильямса состоит в том, что мономер в ПМЧ распределен неравномерно — оболочка частички обогащена мономером, а полимер сосредоточен преимущественно в ее ядре. Поскольку выводы Вильямса имеют принципиальный характер, остановимся подробно на его результатах с учетом условий эксперимента.

Появление теории ПМЧ «ядро — оболочка» было обязано кинетическим данным по ЭП стирола на персульфате калия в присутствии смеси эмульгаторов додецилсульфата натрия и тритона X-100 (октилфенокси-полиэтиленоксигидрокарбон) [42]. Гранцио и Вильямс обратили внимание на то, что интервал II ЭП, т. е. интервал до исчезновения капель мономера, заканчивался при 30% конверсии стирола, тогда как скорость полимеризации оставалась постоянной до 50—60% конверсии. Таким образом, концентрация мономера в ПМЧ на стационарном участке от 30 до 60% конверсии снижалась в ~ 2 раза (с 6,3 до 3,6 моль/л). Число частичек и число радикалов в них на стационарном участке оставалось неизменным. О неизменности величины n , по мнению авторов, можно было судить по отсутствию увеличения скорости ЭП при введении в систему на стационарном участке дополнительной порции инициатора.

Позднее Гранцио и Вильямс [29] постоянство скорости инициирования доказали добавками ингибитора по ходу полимеризации стирола (100 г стирола; 0,15 г додецилсульфата натрия; 3,0 г тритона X-100; 0,075 г КОН; 180 г воды); при этом индукционный период был прямо пропорционален концентрации ингибитора (табл. 3). В этой же работе

ТАБЛИЦА 3

Зависимость индукционного периода при ЭП стирола от времени полимеризации на концентрации ингибитора [29]

t , мин	v , %/ч	Ингибитор, г	τ , мин
15	12,0	0,032	32,0
60	14,2	0,008	7,0
60	13,4	0,016	13,0
60	10,6	0,032	36,0
60	10,3	0,032	36,0
120	12,8	0,032	36,0
180	15,4	0,032	36,0

Обозначения: t — время полимеризации, v — скорость, τ — индукционный период.

ТАБЛИЦА 4

Изменение диаметра и числа частиц в единице объема с конверсией [20] (70°C ; $3,69 \cdot 10^{-3} \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; $0,870 \text{ M}$ стирола)

t , мин	x , %	\bar{d} , Å	$10^{-12} N$, см $^{-3}$
15	0,4	700	1,90
30	0,8	930	1,23
60	2,1	1500	1,02
112	5,8	2140	0,97
175	12,9	2820	0,95
232	21,6	3250	1,04
292	32,3	3770	1,00
342	47,6	4120	1,12
1440	90,6	5030	1,18

приведен еще один интересный факт — рост молекулярной массы полимера на стационарном участке ЭП (рис. 6), противоречащий традиционным представлениям. Авторы не дают четкого объяснения наблюдаемому явлению и полагают, что оно связано с особенностями полимеризации в ПМЧ при наличии градиента концентрации мономера по объему.

Полученные кинетические данные Вильямс объясняет постоянством концентрационных условий в зоне реакции, т. е. в оболочке ПМЧ, несмотря на изменяющуюся концентрацию мономера в расчете на весь

объем частицы. Наряду с кинетическими данными авторы привели прямые доказательства образования частичек с морфологией «ядро — оболочка» [46]. При проведении эмульсионной сополимеризации стирола и бутадиена на затравочном полистирольном латексе при условии равновесного насыщения полистирольных частиц мономерами, добавляемыми на второй стадии, получены частички, состоящие из полистирольного ядра и оболочки, которая образована из мономеров, добавленных на второй стадии. Структуру частичек наблюдали на электронных микрофотографиях срезов, обработанных OsO_4 .

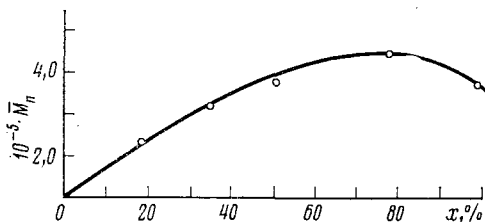


Рис. 6. Изменение средней молекулярной массы полистирола с конверсией [29]

Понимая, что данный результат может быть опровергнут ссылкой на простую термодинамическую несовместимость полибутадиена и полистирола, авторы [46] провели затравочную полимеризацию стирола, используя в качестве затравки латекс полистирола, меченного тритием. Как и в первом случае, полимеризацию проводили при равновесном насыщении частиц затравочного латекса стиролом. Тритий, как известно, дает β -излучение с невысокой проникающей способностью; полистирольная оболочка толщиной 500—800 Å должна полностью его поглощать. Учитывая это, авторы получили затравочный латекс с радиоактивными частичками ($d = 1520$ Å) и провели на нем полимеризацию нерадиоактивного стирола с таким расчетом, чтобы толщина образующейся оболочки составляла 1330 Å. Полученные таким образом частички не обладали β -активностью; следовательно, стирол полимеризовался на поверхности затравочных частичек.

Вильямс предложил теоретическое объяснение модели «ядро — оболочка», полагая, что препятствием к наиболее вероятному равномерному распределению полимера по объему частички являются ее термодинамические свойства [45]. Латексная частичка — микроскопическая система, и законы макротермодинамики здесь могут оказаться непригодными. Действительно, только в центре однородной частички макромолекула может принять наиболее вероятную конформацию, т. е. конформацию с высокой энтропией. Макромолекулы на периферии в зоне, близкой к межфазной поверхности, имеют пониженную конформационную энтропию. При реализации модели «ядро — оболочка» макромолекула в оболочке, представляющей собой разбавленный раствор полимера, может принять наиболее вероятную конформацию.

Необходимо отметить, что теория Вильямса подверглась серьезной критике со стороны ряда известных исследователей. Угельстад [30] и Фрис [27] выразили сомнение относительно корректности кинетических данных, считая, что результаты Гранцио и Вильямса [29] могут быть объяснены на основе известных представлений об увеличении числа радикалов в частице с ростом степени конверсии. Подобное предположение вполне вероятно, если учесть, что в работах группы Вильямса латексные частички имели достаточно большой размер ($d > 1000$ Å). Что касается опытов по добавке инициатора в ходе полимеризации, то возрастание скорости могло быть не замечено, поскольку в условиях экспериментов Гранцио и Вильямса увеличение скорости должно составлять всего 7%.

Мортон и сотр. [48] произвели проверку данных по изменению молекулярной массы полимера с конверсией и обнаружили, что они связаны с экспериментальными ошибками, обусловленными недостаточной чистотой применяемого Вильямсом неионогенного ПАВ — тритона X-100, который склонен к быстрому окислению на воздухе. Образующиеся при окислении функциональные группы перекисного типа, как показано в работе [48], служили передатчиками цепи, а возрастание молекулярной массы полимера могло быть объяснено их исчерпанием по ходу полимеризации. Если вместо Тритона X-100 использовать анионный эмульгатор (олеат натрия) или смесь лаурилсульфата и неионогенного ПАВ Emulphogene BC-840 (тридецилоксиполиэтиленоксиэтанол), устойчивого к процессам окисления, то в процессе ЭП стирола увеличения молекулярной массы полимера не наблюдается.

Нэппер [49] допускает существование частичек с морфологией типа «ядро — оболочка», однако образование такой структуры он связывает не с термодинамически маловероятным градиентом концентрации мономера по объему ПМЧ, а со спецификой инициирования ЭП персульфатами. Как известно, при распаде персульфата образуются анион-радикалы $SO_4^{\cdot-}$, которые, иницируя полимеризацию, закрепляют один конец полимерной цепи на поверхности латексной частицы вследствие сильно полярных свойств концевой сульфогруппы. При затравочной полимеризации растущий макрорадикал, закрепленный на поверхности, «выкачивает» мономер из ядра частицы, полимеризуясь таким образом в оболочке ПМЧ.

В ответ на критические замечания Вильямс показал, что морфология «ядро — оболочка» реализуется и при иницировании ЭП перекисью бензоила [46], хотя толщина оболочки оказывается существенно меньше (155 Å), чем в системе с персульфатом калия (520 Å) в аналогичных условиях при затравочной полимеризации. В последнем случае размер ядра практически равен диаметру затравочной частицы.

Гардон [50] также подверг резкой критике теорию «ядро — оболочка». Он считает, что нет никаких термодинамических оснований для возникновения градиента концентрации мономера по объему латексной частицы ввиду того, что коэффициент диффузии в системе набухший полистирол — стирол должен быть $\sim 10^{-9}$ — 10^{-7} см²/с, т. е. процесс полимеризации в ПМЧ будет протекать с меньшей скоростью, чем диффузия. Гардон предлагает некоторые гипотезы для объяснения морфологии наблюдаемых Вильямсом частиц.

1. В системе затравочные полистирольные частички — стирол — бутадиеи морфология «ядро — оболочка» обусловлена несовместимостью полибутадиена и полистирола.

2. В системе затравочные полистирольные частички, меченные тритием, — обычный стирол можно ожидать, что образование неактивного полистирола в оболочке частицы обусловлено реакциями передачи цепи на неионогенный эмульгатор. Это предположение, как показано выше, подтверждено экспериментально в работе Мортон и сотр. [48].

Необходимо отметить, что теория морфологии частиц «ядро — оболочка» не дает ответа на вопрос, связанный с величиной концентрации мономера в ПМЧ. Если капли мономера исчезают при конверсии стирола 30%, то концентрация мономера в ПМЧ должна составлять более 6 моль/л (при 60°С), что значительно больше равновесной концентрации мономера (~ 5 моль/л). В связи с этим причина полного перехода мономера из капель в ПМЧ при столь низких конверсиях остается совершенно непонятной, поскольку данный процесс по термодинамическим законам мало вероятен ввиду выравнивания химических потенциалов моно-

мера в различных фазах в момент установления равновесной концентрации в ПМЧ.

Таким образом, кинетические доказательства морфологии «ядро — оболочка» явно недостаточны, термодинамические аспекты также имеют ряд нерешенных вопросов. Однако факт образования частичек сложной структуры при затравочной полимеризации не вызывает сомнений. Можно полагать, что наблюдаемая Вильямсом морфология частиц не связана с установлением мало вероятного градиента концентрации мономера в ПМЧ, а обусловлена специфическими условиями протекания ЭП.

Несмотря на ошибочность ряда положений теории «ядро — оболочка», работы Вильямса и сотр. вызвали большой интерес у специалистов и дали толчок развитию нового направления в области исследований ЭП — получения полимерных дисперсий с частичками сложной структуры. Хотя нельзя утверждать, что исследования в данном направлении совсем не велись ранее [51—55], особенно целенаправленными эти работы стали лишь в последние годы [56—59] и охватили ряд прикладных областей полимерной химии (создание ударопрочных сополимеров, новых видов каучуков, лакокрасочных материалов). Реализуя слоистую морфологию латексных частичек, можно фактически из одной пары мономеров получать материалы с совершенно различными свойствами. Например, дисперсии частичек с твердыми ядрами и каучуковыми оболочками можно рассматривать как объект для получения усиленных эластомеров. Каучуковые частички с тонкой оболочкой из твердого полимера дают нелипкие, хорошо перерабатываемые каучуки. Частички с каучуковым ядром и оболочкой из твердого полимера — типичная система для изготовления ударопрочных сополимеров. Нанесение тонкого слоя мягкого полимера на твердое ядро может придать дисперсии хорошие пленкообразующие свойства.

На практике слоистую морфологию латексных частичек при затравочной полимеризации можно реализовать тремя путями: 1) использованием несовместимости затравочного полимера и полимера, образующегося на второй стадии; 2) применением мономеров, являющихся плохими растворителями для затравочного полимера; 3) проведением второй стадии полимеризации в условиях, когда затравочные частички не успевают набухнуть в добавляемом мономере, т. е. в условиях конкуренции скоростей диффузии и полимеризации.

В качестве примеров указанных способов можно привести: (1) — получение ударопрочных АБС-сополимеров эмульсионным методом, (2) — полимеризацию винилхлорида или винилиденхлорида, (3) — полимеризацию и сополимеризацию акриловых мономеров. Последнее направление особенно успешно развивается Елисевой и сотр. [58]. Однако данные исследования выходят за рамки настоящего обзора. Отметим лишь, что реализация модели частицы «ядро — оболочка» позволила получить пленкообразующие дисперсии со свойствами, существенно превосходящими свойства дисперсий, полученных статистической сополимеризацией акриловых мономеров или смешением двух акриловых латексов [59].

ВИИ. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМАХ

Характер протекания элементарных реакций при ЭП существенно отличается от наблюдаемых для гомогенных систем. Это находит отражение в величинах констант и в молекулярных характеристиках получаемых полимеров. Одно из основных отличий эмульсионных систем от

гомогенных состоит в возможности разделения элементарных реакций по отдельным фазам. Именно этим объясняется такая уникальная особенность эмульсионных систем, как одновременное возрастание скорости ЭП и молекулярной массы образующегося полимера при увеличении концентрации эмульгатора.

Как известно, рост концентрации эмульгатора ведет к увеличению количества латексных частиц, что приводит к возрастанию скорости ЭП. В свою очередь увеличение числа частиц приводит при постоянной скорости образования свободных радикалов в водной фазе к уменьшению вероятности попадания радикала в каждую ПМЧ, т. е. время жизни радикала, растущего в ПМЧ, увеличивается, и, следовательно, молекулярная масса полимера растет с увеличением концентрации эмульгатора. Используя эту особенность эмульсионных систем, можно получить полимеры, по свойствам принципиально отличающиеся от полученных в гомогенных системах.

1. Инициирование

Как мы уже видели, число частиц в эмульсионной системе, являющееся одним из основных кинетических параметров, определяется в значительной мере скоростью инициирования. После завершения этапа формирования ПМЧ скорость процесса уже перестает зависеть от скорости радикалообразования. Например, введение новой порции инициатора на стационарном этапе не вызывает изменения скорости полимеризации. После завершения образования ПМЧ скорость инициирования влияет лишь на частоту актов превращения ПМЧ из «мертвой» в активную и наоборот, т. е. на молекулярную массу полимера. Разумеется, все приведенные соображения касаются случая, когда в ПМЧ может находиться не более одного радикала.

Наиболее популярными объектами при изучении реакции инициирования ЭП служат неорганические водорастворимые перекисные соединения, такие как персульфаты аммония и калия. Характерная особенность инициирования ЭП указанными соединениями — высокая эффективность инициирования (близкая к 1) [60]. В литературе опубликовано большое количество работ по кинетике и механизму распада персульфатов в водных растворах [60—64]. Однако вопрос о влиянии эмульгатора на скорость распада персульфатов до сих пор неясен [65—67]. Можно отметить, что в большинстве систем присутствие эмульгатора вызывает небольшое ускорение распада персульфатов. Значительное увеличение скорости разложения при низких величинах pH водной среды обусловлено изменением механизма реакции [68, 69].

Более сложным оказывается вопрос о влиянии водных растворов ПАВ на кинетику разложения органических перекисных соединений, например, гидроперекисей. В данном случае увеличение скорости разложения может быть обусловлено несколькими причинами. С одной стороны, наличие водной среды приводит к разрушению ассоциатов гидроперекисей, отличающихся по термической устойчивости от гидроперекисей в мономерном состоянии [70]. С другой стороны, ускоряющее действие ПАВ может быть объяснено эффектами мицеллярного катализа [71], проявляющегося в концентрировании дифильных молекул гидроперекиси в мицеллах эмульгатора. Аналогичным образом, вероятно, действует и адсорбционный слой ПМЧ, оказывая концентрирующее и ориентирующее действие на молекулы гидроперекиси и не влияя при этом на такие малополярные инициаторы, как перекись бензоила [72].

Следует заметить, что закрепление инициатора в зоне адсорбционного слоя ПМЧ искусственным образом, независимо от его полярности,

приводит к резкому изменению скорости его распада и, следовательно, скорости инициирования полимеризации. Например, нами показано¹, что прививочная полимеризация у стирола на частички затравочного латекса, представляющие собой сополимер *n*-бутилакрилата и пермономера — 1-метакрилат-1-трет-бутилпероксиэтана, в эмульсии протекает со значительно более высокими скоростями, чем в блоке или растворителе при меньших температурах. Достаточно отметить сам факт полимеризации с высокой скоростью под влиянием перекиси диалкильного характера при аномально низкой температуре (в блоке полимеризации при аналогичных условиях практически не протекает).

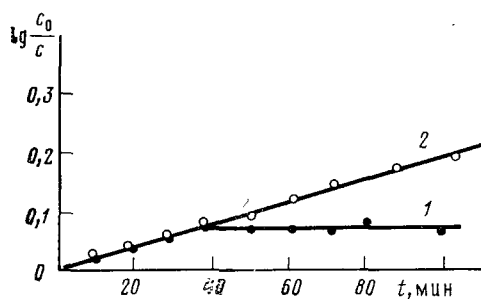


Рис. 7

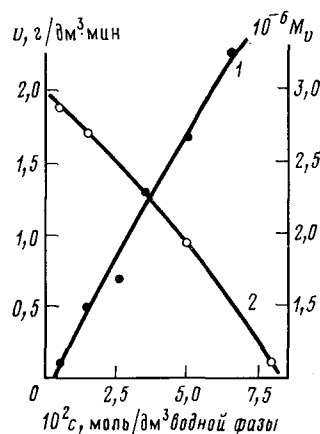


Рис. 8

Рис. 7. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых разложения перекисных групп, входящих в структуру сополимера *n*-бутилакрилат-1-метакрилат-1-трет-бутилпероксиэтан, в латексной системе. Содержание звеньев пермономера в сополимере 6,5 мол. %: Средний диаметр латексных частиц 0,100 мкм; 60° С: перекисные группы распределены равномерно по объему латексной частицы (1) и преимущественно в поверхностной зоне латексных частиц (2) [73]

Рис. 8. Влияние концентрации *c* эмульгатора (алкамон ДС) на скорость полимеризации стирола (1) и на молекулярную массу полимера (2). Инициатор — гидроперекись кумола (0,01 моль/см³ стирола), соотношение фаз мономер : вода = 1 : 7 [22]

Кроме того, фактом, указывающим на решающее влияние адсорбционного слоя на кинетику разложения инициатора, может служить различие в кинетических зависимостях распада перекисных групп пероксидного сополимера при различном их распределении по объему латексной частицы (рис. 7) [73]. Приведенные данные свидетельствуют о том, что при выбранных условиях распад происходит преимущественно на поверхности частиц. При равномерном распределении перекисных групп по объему частицы разлагается лишь их небольшая часть, находящаяся на поверхности. Поверхностное расположение перекисных групп, достигаемое путем дозирования мономеров при синтезе латекса, обеспечивает практически полное их разложение.

Эмульсионные системы очень удобны для использования окислительно-восстановительных инициирующих систем, в которых возможно разделение компонентов по фазам и, следовательно, локализация процессов радикалообразования на границе раздела. Интересные эффекты связаны с применением эмульгаторов специфического действия, которые

¹ Iwantschew S. S., Pawljutschenko W. N. Acta Polymerica, в печати.

способны оказывать влияние на механизм распада перекисных инициаторов. Наиболее подробно исследованы катионоактивные эмульгаторы, содержащие четвертичный атом азота [74—78]. Активирующее действие подобных ПАВ на иницирование ЭП большинство авторов объясняет превращением четвертичных соединений в третичные амины [21], ускоряющее действие которых на разложение перекисных соединений общеизвестно. Подобные эффекты были обнаружены на катионных ПАВ типа алкилпиридинийгалогенидов [74—76]. Неожиданно высокие скорости полимеризации в присутствии ПАВ — четвертичных аммониевых солей алифатического ряда — были связаны с образованием третичных аминов [22, 77, 79] в результате гофмановского расщепления четвертичных соединений. Фактом, свидетельствующим в пользу непосредственного участия подобных соединений в актах иницирования, может служить необычный для ЭП антибатный ход зависимостей скорости полимеризации стирола и молекулярной массы образующегося полимера от концентрации эмульгатора [22] (рис. 8).

Таким образом, специфичность реакции иницирования ЭП можно рассматривать в двух аспектах. С одной стороны, она проявляется в косвенном влиянии на брутто-кинетику ЭП, выражающемся в зависимости числа ПМЧ в эмульсионной системе от скорости иницирования, которое в конечном счете и определяет кинетику процесса. С другой стороны, скорость распада инициатора, а, следовательно, и скорость радикалообразования зависят от свойств самой эмульсионной системы, характера распределения инициатора между водной и масляной фазами, возможности локализации актов иницирования в зоне адсорбционных слоев эмульгатора, а в отдельных случаях от прямого химического воздействия инициатора на сами акты радикалообразования.

2. Рост цепи

Принято считать, что реакция роста цепи при полимеризации в эмульсии протекает так же, как и в гомогенных системах, т. е. с такими же кинетическими константами. Это допущение позволяет рассчитать константу скорости роста цепи, используя уравнение скорости ЭП (5). Во многих случаях константы скорости роста цепи, определенные из скоростей ЭП, хорошо совпадают со значениями k_p , рассчитанными другими способами [34, 38, 80].

Однако известны работы, выдвигающие тезис о непосредственном влиянии адсорбционного слоя эмульгатора на элементарные акты роста цепи [21, 81]. Большая часть этих работ связана с ЭП в присутствии катионоактивных эмульгаторов — N-алкилпиридинийгалогенидов. Так, Медведев [21] полагал, что проведение ЭП в щелочной среде способствует переводу четвертичного азота в аминное состояние и возникновению иницирующего центра на молекуле эмульгатора. Регулярное расположение заряженных и незаряженных атомов азота на поверхности латексной частицы, по мнению авторов, обеспечивает стереоконтроль реакции роста цепи и приводит к образованию полимеров более регулярного строения, чем в обычных случаях ЭП.

Поскольку полимеризация в указанных работах вследствие возникновения редокс-инициирующей системы проводилась при пониженных температурах, достоверность этих представлений вызывает сомнение. По мнению Дана [82], именно низкими температурами можно объяснить некоторый регулирующий эффект в актах роста цепи, так как энергии активации изо- и синдиоприсоединения различны [83]. Тот факт, что при полимеризации стирола в присутствии алкамонов — катионных ПАВ

[12] — при различных рН среды, когда сильно изменялось состояние адсорбционного слоя эмульгатора и скорость инициирования полимеризации за счет перехода азота в аминное состояние, соотношение $k_p/k_t^{1/2}$ не изменялось (рис. 9), указывает на отсутствие влияния адсорбционного слоя эмульгатора на акты роста цепи.

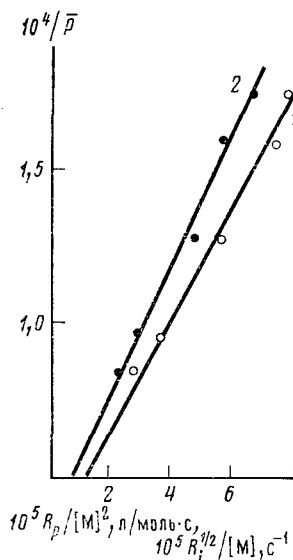


Рис. 9. Зависимость обратной полимеризации от $R_p/[M]^2$ и $R_t^{1/2}/[M]$; $[M]$ — концентрация мономера в ПМЧ 5 моль/л [12]

Существуют специфические эмульсионные системы, в которых подобное влияние установлено вполне определенно. В работе [84] показано, что при эмульсионной сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом в присутствии оптически активного ПАВ-лецитина образуется оптически активный сополимер. Однако указанный результат может быть объяснен разделением двух сомономеров по разным фазам эмульсии ввиду их различной растворимости в воде и друг в друге. Вследствие отсутствия способности малеинового ангидрида к гомополимеризации при обычных условиях его полимеризация в водной фазе не происходит, несмотря на инициирование водорастворимым инициатором — персульфатом калия. Таким образом, процесс сополимеризации может происходить только на границе раздела фаз, т. е. в зоне адсорбционных слоев ПАВ. В результате лецитин оказывает непосредственное влияние на рост цепи.

Таким образом, приведенные примеры показывают, что в определенных условиях возможно влияние ПАВ на акты роста цепи, хотя в большинстве тривиальных эмульсионных систем такое влияние маловероятно, если не исключено.

3. Обрыв цепи

О бимолекулярном обрыве двух растущих макрорадикалов при ЭП, очевидно, имеет смысл говорить только в том случае, когда в ПМЧ принципиально возможно присутствие двух или более радикалов. Данный случай, как мы уже указывали, реализуется для частиц достаточно большого размера ($d \approx 1000-1200$ Å), в которых первичный радикал вырастает до определенной величины, «не обрывая» уже существующий макрорадикал в данной ПМЧ, и успевает потерять подвижность вследствие увеличения своего размера и высокой вязкости ПМЧ. В ряде работ [12, 85] показано, что в подобных случаях константа скорости обрыва (k_t) имеет весьма низкие значения, характерные для полимеризации в системах с высокой вязкостью среды. Заметим также, что, если на стационарном участке полимеризации при постоянном соотношении концентраций мономера и полимера в ПМЧ величина k_t остается практически постоянной, то после исчезновения капель мономера k_t уменьшается вследствие повышения вязкости в ПМЧ, что вызывает, в свою очередь, увеличение числа радикалов в частице [27].

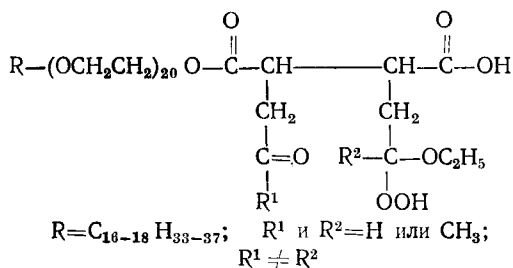
В тех случаях, когда в частице может существовать только один радикал, обрыв цепи первичным радикалом, попадающим в ПМЧ, происходит мгновенно. В результате молекулярная масса полимера определяется только частотой попадания радикалов в частицу, т. е. скоростью

иницирования. Так как при высокой степени дисперсности эмульсионной системы частота попадания радикалов в частицу не слишком высока, то время жизни свободного радикала при эмульсионной полимеризации значительно больше, чем при полимеризации в блоке или растворе. В результате молекулярная масса полимера при ЭП достигает довольно высоких величин.

Особенно интересные эффекты возникают при внезапном прекращении генерирования свободных радикалов — при использовании фото- или радиационного инициирования. Таким образом, радикалы, существующие в ПМЧ, могут жить неопределенно долго, и использование эффектов пост-полимеризации позволяет получать полимеры с исключительно высокой молекулярной массой, если процессы передачи цепи на мономер, эмульгатор или примеси протекают не слишком интенсивно. В работах [25, 86] показана возможность получения полистирола с молекулярной массой более 10^7 при эмульсионной пост-полимеризации. Эффекты пост-полимеризации могут быть использованы также для получения привитых и блок-сополимеров [25, 86—88].

До недавнего времени считалось, что указанные явления, а именно образование полимеров с аномально высокой молекулярной массой и получение блок-сополимеров, возможны только при фото- или радиационном облучении эмульсионной системы. Однако в работах [89], а также [90—95] показано, что подобные эффекты могут реализоваться и при перекисном инициировании ЭП.

При исследовании ЭП метилметакрилата без специального введения инициатора [89], т. е. под влиянием образующихся при окислении эмульгатора перекисей обнаружено, что полимеризация протекает с достаточно высокой скоростью, при этом молекулярная масса полимера достигает $7 \cdot 10^6$. Еще более высокие молекулярные массы полимера (до $2 \cdot 10^7$) могут быть получены при использовании специально синтезированного нами² инициатора, обладающего ярко выраженными поверхностно-активными свойствами:



Следует отметить, что ЭП стирола в присутствии указанного инициатора протекает с обычными скоростями при концентрации инициатора 10^{-6} — 10^{-7} моль/л мономера. Данное явление нельзя объяснить высокой эффективностью инициирования, поскольку специальными опытами было показано, что эффективность инициирования не превышала нескольких процентов. Причину следует искать в увеличении времени жизни радикала в ПМЧ, что обеспечивает образование полистирола с исключительно высокой молекулярной массой (до $2 \cdot 10^7$). Пока трудно дать удовлетворительное объяснение эффектов, возникающих при локализации актов инициирования в адсорбционном слое эмульгатора. Можно полагать, что они связаны с дополнительным ограничением подвижности растущего радикала за счет его закрепления одним концом на по-

² Iwantschew S. S., Pawljutschenko W. N. Acta Polymerica, в печати.

верхности ПМЧ, которое приводит к уменьшению константы обрыва. Заметим также, что применение таких инициаторов-эмульгаторов при обычных концентрациях (10^{-2} моль/л мономера) благодаря химическому связыванию с образующимся полимером обеспечивает образование полимерных дисперсий с повышенной устойчивостью к действию электролитов, механическим воздействием и к замораживанию [96].

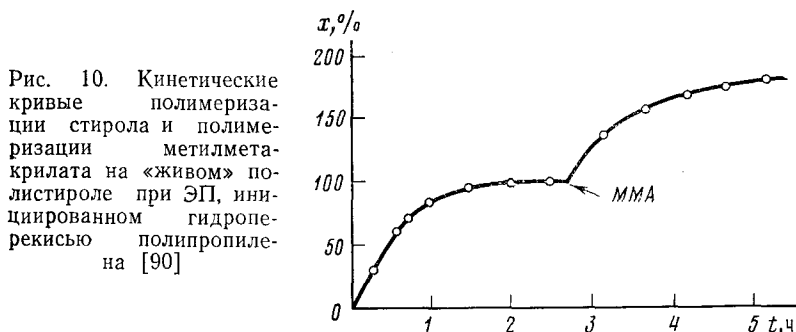
Очень интересные явления обнаружены при использовании для иницирования ЭП полимерных инициаторов. Микулашова и сотр. [91—94] исследовали эмульсионную полимеризацию стирола в присутствии полимерной гидроперекиси, полученной окислением полипропилена. Гидроперекись полипропилена (ГП) использовали в виде порошка с размером частичек 0,1—0,5 мм в присутствии активатора распада ГП — триэтилентетрамина в сочетании с металлами переменной валентности. Процесс стирола проводили при 20—50°С, используя в качестве эмульгатора ионогенные (алкилсульфонат натрия) или неионогенные ПАВ. Особенностью указанной полимеризационной системы является возрастание молекулярной массы полимера со временем. Например, при изменении степени конверсии стирола от 4 до 12% молекулярная масса полимера увеличивалась в ~ 2 раза. При использовании в аналогичной системе вместо ГП смеси полипропилена и гидроперекиси *трет*-бутила изменения молекулярной массы (M) полимера с конверсией не происходило, причем величина M была на порядок ниже, чем в системе с участием полимерной гидроперекиси. Авторы указывают на возможность достижения исключительно высокой M полистирола ($2 \cdot 10^7$) с очень узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1,01$) при использовании полимерного инициатора. Аналогичные результаты получены этими же авторами в работе [95] при использовании для иницирования ЭП метилметакрилата окисленного порошкообразного графита или SiO_2 .

Другой особенностью является возможность получения блок-сополимеров в указанной системе [90]. После полного исчерпания стирола и введения в полимеризационную систему другого мономера полимеризация возобновлялась (рис. 10). Образование блок-сополимеров доказано методами турбидиметрического титрования [90].

Таким образом, приведенные факты, по мнению авторов [90—94], свидетельствуют о полимеризации в указанных системах без обрыва растущих радикалов, т. е. по механизму живых цепей. Предлагается следующий двухстадийный механизм полимеризации. На первой стадии рост цепей происходит на поверхности полипропилена; при этом авторы установили, что при определенных условиях прививки полистирола на полипропилен не происходит ввиду особого механизма иницирования процесса системой ГП — триэтилентетрамин [91]. По мере роста молекулярной массы полистирола возрастает его несовместимость с полипропиленом. В результате макрорадикал отрывается от поверхности полипропилена и переходит в водную фазу, образуя при поглощении мономера и стабилизации эмульгатором полимерно-мономерную частицу. На второй стадии процесс продолжается в образовавшихся ПМЧ по «безобрывному» механизму, поскольку из водной фазы первичные радикалы в ПМЧ не проникают, а их образование внутри частицы также исключено.

Предложенный механизм объясняет полученные результаты, однако пока не может считаться бесспорным. Авторы работ [97, 98] с целью синтеза блок-сополимеров винилхлорида проводили эксперименты по методикам, близким к описанным в работах Микулашовой и сотр.; при этом результаты трактовались с иных позиций. Авторы [97, 98] показали, что окисленный полипропилен содержит радикалообразующие груп-

пы двух типов: гидроперекисные и перекисные. Группы первого типа, имеющие меньшую термоустойчивость, инициируют эмульсионную полимеризацию стирола или акриловых эфиров на первой стадии при 30—40° С. На второй стадии, после введения второго мономера процесс продолжается при 50° С на более термоустойчивых перекисных группах, наличие которых в полимере, выделенном после первой стадии, было доказано специальными опытами. Кроме того, было показано, что выделенный полимер может инициировать полимеризацию не только в эмульсионной системе, но также и в массе, хотя для этого требуется проведение реакции при более высокой температуре (70° С).



В противоположность концепции «живых» радикалов, наблюдаемые эффекты авторы [97, 98] объясняют полифункциональной природой полимерного инициатора. Заметим, однако, что предлагаемый ими механизм не вполне согласуется с молекулярно-массовыми характеристиками образующихся полимеров. Наблюдаемые в работах Микулашовой узкое молекулярно-массовое распределение полимеров и близкое к 1 значение M_w/M_n не достигаются для полимеров, которые получают на полифункциональных инициаторах с перекисными группами, различающимися по термической устойчивости [99], и более характерны для процессов, протекающих на долгоживущих активных центрах без обрыва цепи.

В заключение отметим, что в эмульсионных системах реакции обрыва цепи протекают со значительно меньшими скоростями, чем при гомогенной полимеризации вследствие низких значений констант скоростей обрыва и разделения растущих радикалов по отдельным частичкам. Указанные обстоятельства обеспечивают образование при ЭП исключительно высокомолекулярных полимеров, а в предельных случаях — протекание полимеризации без обрыва цепи.

VIII. ТОПОХИМИЯ

В настоящем разделе рассмотрим вопрос о местах зарождения латексных частиц и о механизме их формирования. Ранее мы уже останавливались на этой проблеме с позиций представлений Харкинса [7, 8] и Юрженко [9, 10] о возникновении частиц в мицеллах эмульгатора, количественно обоснованных Смитом и Эвартом. Однако представления о мицеллярной нуклеации частиц под влиянием первичных радикалов являются далеко не единственными и не в состоянии объяснить ряд особенностей ЭП, а для некоторых специфических систем, например для ЭП без эмульгатора, вообще непригодны. Вопрос о природе первичного радикала, попадающего в мицеллу, в ранних работах не затрагивался. Тем не менее необходимость постановки такого вопроса очевидна при

инициировании ЭП персульфатами, генерирующими активные центры типа анион-радикалов. Трудно представить, что высокополярная заряженная частичка SO_4^{2-} может проникнуть в одноименно заряженную мицеллу (практически во всех работах, в которых изучается топохимия ЭП, используются анионные ПАВ).

В связи с указанными затруднениями возникли представления об инициировании ЭП непосредственно в водной фазе, образовании олигомерных радикалов и их проникновении (благодаря достаточно высокой гидрофобности) в мицеллы либо высаждении в водную фазу при достижении олигомерным радикалом критической молекулярной массы и нуклеации по немимицеллярному механизму [100—102]. Основные представления теории гомогенной нуклеации развиты в работах Фитча [101, 102] и базировались на допущении равенства скоростей образования радикалов в водной фазе и их захвате уже образовавшимися частичками. Фитч предложил уравнение для скорости захвата радикалов (ρ_c), в котором ρ_c пропорциональна общей поверхности частиц. Развита теория была применена для описания полимеризации метилметакрилата в очень разбавленных водных растворах. Стабилизация первичных частиц в системе без эмульгатора происходила за счет ионов, образующихся при распаде инициатора. Согласно теории гомогенной нуклеации частиц, добавка эмульгатора не вызывает увеличения числа образовавшихся частиц; она способствует только увеличению стабильности первичных частиц и предотвращению их флокуляции. Теория гомогенной нуклеации была развита прежде всего для полярных мономеров, отличающихся повышенной растворимостью в воде, однако позднее была использована и для таких малорастворимых в воде мономеров как стирол.

Роу [103] предложил, что при ЭП стирола частицы образуются и вне мицелл, причем их образование прекращается в тот момент, когда общая поверхность частиц достигает величины, при которой концентрация эмульгатора в водной фазе становится ниже критической концентрации мицеллообразования. Это предположение, как показал Роу, приводит к тому же выражению для числа частиц, что и теория Смита — Эварта.

Пеппард [104] показал, что теория Фитча полностью применима для ЭП стирола при низких концентрациях эмульгатора. При более высоких концентрациях эмульгатора нуклеация происходит как в водной фазе, так и в мицеллах. В теории Фитча большое значение имеет вопрос о скорости захвата олигомерных радикалов частицами. При выведении уравнения скорости захвата радикалов частицами Фитч использовал теорию столкновений, полагая, что каждое столкновение радикала с частицей приводит к его захвату. Скорость захвата радикалов по Фитчу описывается уравнением

$$\rho_c = \pi r^2 L \omega_i N,$$

где L — среднее расстояние диффузии радикала в водной фазе до того момента, когда он вырастает до такой величины, чтобы выделиться из водной фазы в виде первичной частицы.

Баррет [105] показал, что в выражении Фитча предполагается перемещение олигомерного радикала по прямой линии, в результате чего вероятность столкновения радикала с первичной частицей сильно недооценивается. Скорость захвата радикалов может быть рассчитана исходя из диффузионной теории в предположении о том, что адсорбция радикалов является обратимой, по уравнению

$$\rho_c = 4\pi r D_i N R_i,$$

где D_2 — коэффициент диффузии в водной фазе радикалов с длиной цепи; R_2 — концентрация радикалов указанной длины в водной фазе. Это выражение указывает на более высокую скорость захвата радикалов по сравнению с рассчитанной по уравнению Фитча.

Теория гомогенной нуклеации уже сейчас довольно хорошо развита, однако прямых экспериментальных доказательств существования поверхностно-активных радикалов пока нет. Одним из наиболее убедительных подтверждений их образования в водной фазе может служить понижение поверхностного натяжения при ЭП на начальных стадиях процесса [106]. Недавно в работе [107] получены результаты, которые можно рассматривать в качестве кинетического доказательства гомогенной нуклеации частиц. В данной работе исследовалась полимеризация стирола в водной среде в присутствии персульфата калия (эмульгатор алкилсульфонат) при пониженной концентрации мономера. Авторы установили, что на начальной стадии скорость полимеризации соответствует половинному порядку реакции по инициатору. Молекулярная масса образующегося полимера до 20% конверсии пропорциональна концентрации инициатора в степени $-1/2$. Приведенные результаты указывают на бимолекулярный обрыв растущих цепей, что характерно для стационарной кинетики радикальной полимеризации, протекающей в гомогенной системе. Таким образом, можно сделать вывод, что на начальном этапе полимеризация протекает в гомогенных условиях, т. е. в водной фазе. На более глубокой стадии процесс смещается из водной фазы в образовавшиеся ПМЧ, что находит отражение в кинетике процесса. Скорость полимеризации возрастает за счет более высокой концентрации мономера в ПМЧ по сравнению с водной фазой, а порядок реакции по инициатору снижается до 0,26 при 30% конверсии.

Более очевиден механизм гомогенной нуклеации при ЭП без эмульгатора. Интересные результаты, свидетельствующие о существовании олигомерных радикалов и образовании первичных частиц при их высаживании из водной фазы, получены Уилкинсоном и сотр. [19, 20, 108, 109]. В указанных работах исследовалась ЭП стирола в присутствии персульфата калия, причем диаметр частиц и молекулярная масса полимера изучались начиная от низких конверсий мономера (табл. 4). Как видно из табл. 4, величина N заметно изменяется только на самых ранних стадиях полимеризации. Молекулярная масса полимера резко изменяется также только в начале полимеризации, причем на самых ранних стадиях обнаружено образование полимера с молекулярной массой ~ 1000 [20]. Последний факт, вероятно, можно рассматривать как прямое доказательство присутствия в полимерной системе олигомерных радикалов.

Другое интересное явление, обнаруженное Уилкинсоном и сотр., связано с наблюдением на электронных микрофотографиях частиц аномальной структуры, строение которых схематически показано на рис. 11 (в разрезе). Подобные частицы авторы наблюдали с помощью сканирующего электронного микроскопа и полагали, что их образование обусловлено удалением мономера из внутренней области частицы во время препарирования образца под вакуумом. Частицы указанной структуры наблюдали при отборе образцов латекса на сравнительно невысоких конверсиях ($\sim 40\%$). Наблюдаемая структура подтверждается также данными по сорбции азота полимерными частицами после удаления из них мономера [19]. Общая поверхность частиц, рассчитанная по методу [17], на 17% больше поверхности, вычисленной на основании данных электронной микроскопии в предположении, что частицы имеют сферическую форму.

Для объяснения полученных результатов Уилкинсон и сотр. предлагают следующий механизм ЭП стирола в отсутствие эмульгатора [20]. На ранних стадиях полимеризации образуется большое число первичных частиц, состоящих из низкомолекулярного полимера. Затем происходит флокуляция первичных частичек, приводящая к возникновению устойчивых частиц, в которых далее развивается обычная ЭП, инициируемая олигомерными радикалами. Таким образом, ядро частицы обогащено полимером с низкой молекулярной массой. Ввиду того, что растворимость мономера в низкомолекулярном полимере выше, внутренняя об-

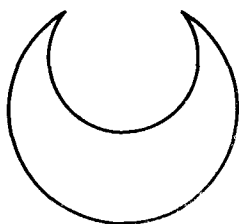


Рис. 11

Рис. 11. Строение аномальной частицы [17]

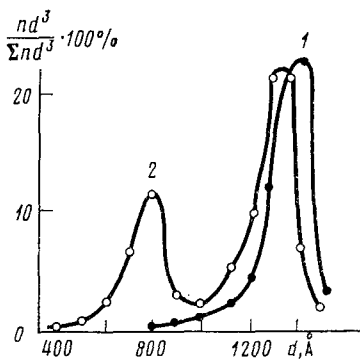


Рис. 12

Рис. 12. Распределение латексных частиц по размерам без добавок (1) и после добавки Ц-40 (2) в тех же условиях; $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль динитрила азоизомасляной кислоты на 1 см³ стирола [40]

ласть частицы имеет более высокую концентрацию мономера, чем внешняя, т. е. в ПМЧ возникает градиент концентрации мономера по объему, хотя ее величина в соответствующих областях частицы имеет равновесные значения.

Новую толохимическую картину ЭП, а именно формирование ПМЧ без участия мицелл эмульгатора, предлагают авторы работы [40]. По их мнению, ПМЧ зарождаются не в мицеллах, а непосредственно из капель мономера в результате квазиспонтанного эмульгирования в соответствии с представлениями Таубмана и сотр. [110]. Далее процесс переноса мономера из капель в ПМЧ происходит не путем диффузии мономера через водную фазу, а непосредственно в результате прямого контакта капель и ПМЧ; при этом, очевидно, возможен контакт и ПМЧ друг с другом.

Для подтверждения своих взглядов авторы [40] приводят полученные по новой методике электронные микрофотографии латексов при малых конверсиях. Методика основана на замораживании латекса выше температуры замерзания стирола и последующей дополимеризации мономера при облучении быстрыми электронами. На микрофотографии можно наблюдать три сорта частиц: малые частицы (150 Å), соответствующие по размеру сольбилизованным мицеллам; средние (600—800 Å), соответствующие ПМЧ и большие (5000 Å) — капли мономера. Полимеризация стирола проводилась при 60° С в присутствии ионогенного ПАВ Е-30 (C₁₅H₃₁SO₃Na) 4 вес.%, динитрила азоизомасляной кислоты ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль на 1 мл стирола). По мере протекания ЭП размер

больших частиц уменьшался, средних увеличивался, а малые оставались без изменения. При добавлении новых количеств ПАВ при конверсиях 15 и 40% образовывались новые ПМЧ, размер которых был существенно больше размеров мицелл, но меньше размера ранее образовавшихся ПМЧ, в результате чего возникало бимодальное распределение частиц по размерам (рис. 12).

Однако предлагаемые представления не согласуются с таким известным фактом, как скачкообразное увеличение скорости ЭП при переходе концентрации эмульгатора через критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), что указывает на определяемую роль мицелл при ЭП. Результаты подобного рода опубликованы недавно Смирновым и сотр. [111]. При изучении традиционной системы стирол — $K_2S_2O_8$ — лаурат калия показано, что зависимости и скорости ЭП, и числа частиц от концентрации ПАВ претерпевают излом в области ККМ. Что касается данных по добавкам эмульгатора в ходе полимеризации, то сравнительно большой размер вновь образовавшихся ПМЧ можно объяснить большей скоростью полимеризации в них в результате более развитой поверхности и более высокой вероятностью захвата мономера и свободных радикалов.

Не вполне ясен механизм сохранения размеров маленьких частиц в ходе полимеризации. Можно полагать, что авторы [40] имели дело со случаем, когда мицеллярный этап полимеризации еще не закончился (довольно высокая концентрация ПАВ — 4%; соотношение фаз, к сожалению, в статье не указано). Кроме того, образование мелких частиц возможно в результате выхода радикалов из ПМЧ и нуклеации по гомогенному механизму. Если учесть, что гомогенная нуклеация возможна на любой стадии полимеризации, то кажущееся сохранение размеров маленьких частиц может быть обусловлено постоянным их генерированием по ходу процесса и флокуляцией друг с другом и с уже существующими ПМЧ. Именно нуклеацией частиц в водной фазе Угельстад и сотр. [112] объясняют образование новых частиц, более мелких, чем капли микроэмульсии, получаемой в присутствии эмульгирующей системы ионогенное ПАВ — длинноцепной алифатический спирт; при этом указанный эффект наблюдается при иницировании полимеризации стирола в микрокаплях как водо-, так и маслорастворимыми инициаторами.

Таким образом, результаты, представленные в работе [40], безусловно, указывают на то, что микроэмульгирование может внести определенный вклад в механизм зарождения ПМЧ, однако он не является единственным и действует, по-видимому, одновременно с мицеллярным механизмом.

В более поздней работе [113], выполненной на тех же объектах, Праведников, Грицкова и сотр., развивая изложенные выше представления, акцентируют внимание на вопросе о месте протекания полимеризации в образовавшейся ПМЧ. Авторы работали с маслорастворимым инициатором, и, по их мнению, эффективное протекание ЭП было возможно только в тех случаях, когда образующиеся радикалы быстро фиксировались в полимерной матрице, поскольку в обычных условиях присутствие даже двух радикалов, возникающих при распаде одной молекулы инициатора, в ПМЧ малого размера исключено. Однако известно, что содержание мономера в ПМЧ достаточно велико и составляет $\sim 50\%$ от массы частицы, и такой сильно набухший гель вряд ли может обеспечивать эффективную фиксацию радикалов. Для объяснения этого противоречия авторы делают предположение о выпадении полимера в осадок и образовании полимерной пленки на границе раздела частица — вода. Таким образом, частица состоит из сильно набухшего в мономере

ядра и содержащего небольшое количество мономера поверхностного слоя, в котором и фиксируются радикалы.

Для подтверждения сделанных предположений авторы [113] используют фактически те же самые аргументы, которые приводились в работах Уилкинсона [19, 20], а именно — бимодальное молекулярно-массовое распределение (для низкомолекулярной части $M_n = 0,17 \cdot 10^6$, для высокомолекулярной части полимера — $4,0 \cdot 10^6$) и образование частиц аномальной структуры. Однако интерпретация этих данных в работе [113] иная, чем в [19, 20]. По мнению авторов [113], низкомолекулярный полимер образуется в центральной области ПМЧ в результате быстрого обрыва незафиксированных радикалов; основным местом протекания полимеризации является оболочка частицы.

Следует заметить, однако, что образование низкомолекулярного полимера при ЭП может быть объяснено более просто — реакциями передачи цепи на примеси, которые могут присутствовать в применяемых реактивах. Подобные явления при ЭП стирола недавно отмечались в работе [48]. Кроме того, трудно представить себе образование «низкомолекулярного полимера» с молекулярной массой 170 000 по механизму, предлагаемому в [113], поскольку в ПМЧ малого размера обрыв должен происходить практически мгновенно, приводя к образованию лишь олигомерных молекул. Если принять во внимание, что реакции передачи цепи имеют место преимущественно на ранних стадиях (по мере исчерпания передатчика их вклад должен снижаться), то образование аномальных частичек может быть объяснено по Уилкинсону, т. е. большей растворимостью мономера в ядре частицы, обогащенном низкомолекулярным полимером.

Завершая рассмотрение вопроса о механизме нуклеации, следует заметить, что локальные зоны зарождения частиц в эмульсионной системе могут быть различными в зависимости от конкретных условий. В отсутствие эмульгатора нуклеация может происходить только в водной фазе, т. е. по гомогенному механизму. В системах с повышенной концентрацией эмульгатора основным местом нуклеации являются мицеллы. При образовании микроэмульсий инициирование полимеризации и, следовательно, образование ПМЧ происходит непосредственно в микрокаплях. Однако и в последующих двух системах избежать вклада гомогенной нуклеации, по-видимому, невозможно.

Что касается вопроса о месте протекания полимеризационного процесса в образовавшейся частице (весь объем или преимущественно поверхностная зона) для обычных эмульсионных систем, то однозначный ответ дать на него трудно. Однако создание специфических условий (например, пониженной скорости диффузии мономера в объем частицы) может обеспечить локализацию процесса преимущественно во внешней зоне ПМЧ. Реализация, благодаря указанному явлению, модели частицы «ядро — оболочка» вполне возможна, особенно при затравочной ЭП, когда полимер затравочных частиц термодинамически несовместим с полимером, образующимся из вводимого в затравку мономера.

IX. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящий обзор не может претендовать на полноту рассмотрения литературных данных по теории ЭП, появившихся даже за последнее десятилетие. Объем информации по ЭП постепенно увеличивается, расширяется круг рассматриваемых вопросов, и в то же время исследователи возвращаются к фундаментальным проблемам теории ЭП, поставленным более чем 30 лет назад, в отдельных случаях пытаюсь пересмот-

реть основы классических представлений. Мы попытались рассмотреть лишь некоторые, наиболее интересные с нашей точки зрения, направления развития теории ЭП.

Необходимо отметить, что характерной особенностью исследований ЭП в последние годы является проведение экспериментов в специфических условиях, позволяющих смоделировать заданную топохимическую и кинетическую картину ЭП. Следует признать, что исследования в специальных модельных системах весьма перспективны, поскольку они позволяют зафиксировать отдельные, часто не вполне определенные в обычных условиях, параметры ЭП и более точно установить места протекания элементарных процессов. По-прежнему и в современных работах наиболее плодотворной остается идея Смита и Эварта о рассмотрении числа частиц в эмульсионной системе как основного кинетического фактора ЭП. Большое внимание в современных исследованиях уделяется вопросу о структуре ПМЧ и месте протекания полимеризационного процесса. Возможность локализации роста цепей в оболочке ПМЧ в определенных условиях указывает на возможность образования частиц сложной структуры.

Таким образом, рассмотренные работы показывают, что наблюдаемые при ЭП явления чрезвычайно многообразны и пока не могут быть объяснены единой теорией. Однако, если говорить только об ЭП мало-растворимых в воде мономеров, то, вероятно, предпосылки для создания общей теории ЭП есть. Наиболее реальным путем, по-видимому, остается поиск общих связей между условиями и основными параметрами ЭП (число частиц, локальная зона процесса, элементарные константы). Классическая теория Смита — Эварта, где такие связи установлены, может быть распространена лишь на ограниченное число объектов. Вероятно, нет особой необходимости пересматривать эту теорию коренным образом, что пытаются делать некоторые авторы; целесообразно более четко определить границы ее применимости. Что касается уточнения и развития некоторых ее положений, то они необходимы и полезны для создания более общих представлений об ЭП.

Рассмотренные в данном обзоре работы хотя и не вносят полной ясности в теорию ЭП, безусловно, интересны в теоретическом и практическом аспектах, поскольку открывают новые возможности эмульсионного метода синтеза полимеров. В связи с этим еще раз отметим работы Вильямса и сотр., давшие толчок развитию исследований по получению полимерных дисперсий с частичками слоистой структуры, исследования Микулашовой с сотр. по ЭП в присутствии полимерных инициаторов, позволяющих получать блок-сополимеры в эмульсионных системах. Заслуживают внимания исследования по ЭП в присутствии полифункциональных эмульгаторов, в частности, поверхностно-активных инициаторов, обеспечивающих образование исключительно высокомолекулярных полимеров и латексов, отличающихся высокой устойчивостью к различного рода воздействиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елисеева В. И. В кн.: Полимеризационные пленкообразователи. М.: Химия, 1971, с. 8.
2. Елисеева В. И., Иванчев С. С., Кучанов С. И., Лебедев А. В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976, с. 85.
3. Kondakow I. Rev. Gen. Chim., 1912, v. 15, p. 408.
4. Klatte F., Rollet G. Герм. пат. 281688 (1914).
5. Luther M., Heuck C. Герм. пат. 558890 (1927).
6. Fikentscher H. Angew. Chem., 1938, B. 51, S. 433.
7. Harkins W. J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 1428.
8. Harkins W. J. Polym. Sci., 1950, v. 5, p. 217.

9. Юрженко А. И., Минц С. М. ДАН СССР, 1945, т. 47, с. 103.
10. Юрженко А. И., Колечкова М. ДАН СССР, 1945, т. 47, с. 348.
11. Smith W., Ewart R. J. Chem. Phys., 1948, v. 16, p. 592.
12. Иванчев С. С., Павлюченко В. Н., Рожкова Д. А. Высокомол. соед., 1976, т. А18, с. 2725.
13. Stockmeyer W. J. Polym. Sci., 1957, v. 24, p. 314.
14. Van der Hoff B. M. E. Ibid., 1960, v. 44, p. 241.
15. Napper D. H., Parts A. G. Ibid., 1962, v. 61, p. 113.
16. Willson E. A., Miller J. R., Rowe E. H. J. Phys. Colloid Chem., 1949, v. 53, p. 357.
17. Рябова М. С., Саутин С. Н., Смирнов Н. И. Ж. прикл. химии, 1975, т. 48, с. 1577.
18. Williams D. J., Grancio M. R. J. Polym. Sci., 1969, v. C27, p. 139.
19. Cox R. A., Wilkinson M. C., Creasey J. M. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1977, v. 15, p. 2311.
20. Goodall A. R., Wilkinson M. C., Hearn J. Ibid., 1977, v. 15, p. 2193.
21. Медведев С. С. В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М.: Наука, 1968, с. 5.
22. Иванчев С. С., Павлюченко В. Н., Рожкова Д. А. Высокомол. соед., 1974, т. А16, с. 835.
23. Рябова М. С., Саутин С. Н., Береснев В. Н., Смирнов Н. И. Ж. прикл. химии, 1975, т. 48, с. 1101.
24. Елисеева В. И., Петрова С. А. ДАН СССР, 1972, т. 202, с. 374.
25. Луховицкий В. И., Поликарпов В. В., Лебедева А. М., Лагучева Р. М., Карнов В. Л. Высокомол. соед., 1968, т. А10, с. 835.
26. Поликарпов В. В., Луховицкий В. И., Карнов В. Л. Там же, 1972, т. А14, с. 1117.
27. Friis N., Hamilec A. E. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1973, v. 11, p. 3321.
28. Gardon J. L. J. Polym. Sci., 1968, A-1, v. 6, p. 665.
29. Grancio M. R., Williams D. J. Ibid., 1970, A-1, v. 8, p. 2733.
30. Ugelstad J., Hansen F. K. Rubber Chem. Technol., 1976, v. 49, p. 536.
31. Morton M., Kaizerman S., Altier M. W. J. Colloid Sci., 1954, v. 9, p. 300.
32. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Cornell Univ. Press, 1953, p. 511.
33. Van der Hoff B. M. E. J. Polym. Sci., 1958, v. 33, p. 487.
34. Bartholome E., Gerrens H., Herbeck R., Weitz H. M. Z. Elektrochem., 1956, B. 69, S. 334.
35. Van der Hoff B. M. E. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 1250.
36. Harada M., Nomura M., Kojima H., Eguchi W., Nagata S. J. Appl. Polym. Sci., 1972, v. 16, p. 811.
37. Рябова М. С., Саутин С. Н., Смирнов Н. И. Ж. прикл. химии, 1978, т. 51, с. 150.
38. Morton M., Salatiello P. P., Langfield H. J. Polym. Sci., 1952, v. 8, p. 279.
39. Blackley D. C., Haynes A. C. Brit. Polymer. J., 1977, v. 9, p. 312.
40. Грицкова И. А., Седатова Л. И., Мурадян Д. С., Праведников А. Н. ДАН СССР, 1978, т. 238, с. 607.
41. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 437.
42. Grancio M. R., Williams D. J. J. Polym. Sci., 1970, A-1, v. 8, p. 2617.
43. Keusch P., Prince J., Williams D. J. J. Macromol. Sci. Chem., 1973, v. A7, p. 623.
44. Williams D. J. J. Elastoplast., 1973, v. 5, p. 6.
45. Keusch P., Graff R. A., Williams D. J. Macromolecules, 1974, v. 7, p. 304.
46. Keusch P., Williams D. J. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1973, v. 11, p. 143.
47. Williams D. J. Ibid., 1973, v. 11, p. 2123.
48. Piirma I., Kamath V. R., Morton M. Ibid., 1975, v. 13, p. 2087.
49. Napper D. H. J. Polym. Sci., 1971, A-1, v. 9, p. 2089.
50. Gardon J. L. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1973, v. 11, p. 241.
51. Пат. США 3397165; РЖХим., 1969, 22С237.
52. Пат. США 3291768. РЖХим., 1968, 4С773.
53. Пат. США 3309330. РЖХим., 1968, 19С779.
54. Пат. США 3426101. РЖХим., 1970, 12С892.
55. Hugnes L. J., Brown G. L. J. Appl. Polymer Sci., 1961, v. 5, p. 580.
56. Shinsuke Yamzaki. Nippon gomu kyokaishi — J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1976, v. 49, p. 492.
57. New Composite Polymer Latex. Technocrat, 1976, v. 9, p. 76.
58. Елисеева В. И., Титова Н. В., Чалых А. Е., Слонимский Г. Л. Высокомол. соед., 1978, т. А20, с. 1265.
59. Шевчук Л. М., Мильченко Е. Н., Вишневская И. Н., Зайцева А. Б., Куликова А. Е. Там же, 1978, т. Б20, с. 897.
60. Kolthoff I., Meechan E., Carr E. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 1439.
61. Bovey F., Kolthoff I. J. Polym. Sci., 1950, v. 5, p. 487, 569.
62. Юрженко А. И., Бражникова О. П., Лихолет А. М. Укр. хим. ж., 1955, т. 21, с. 589.
63. Иванчев С. С., Юрженко А. И. Изв. вузов, Химия и хим. технология, 1958, № 4, с. 13.
64. Виноградов П. А., Одиноква П. П., Шитова А. А. Высокомол. соед., 1962, т. 4, с. 98.

65. Волков В. А., Кулюда Т. В. Там же, 1978, т. 20Б, с. 862.
66. Рябова М. С., Саутин С. Н., Смирнов Н. И. Ж. прикл. химии, 1978, т. 51, с. 2056.
67. Liegeois J. M. Collect. publs. Univ. Liege Fac. sci. appl., 1977, № 65, p. 107.
68. Kolthoff I., Miller I. J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3055.
69. Бродский А. И., Франчук И., Луненок-Бурмакина В. ДАН СССР, 1957, т. 115, с. 934.
70. Яблонский О. П., Беляев В. А., Виноградов А. Н. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 1260.
71. Гольдфельд М. Г., Давыдов Р. М. Ж. физ. химии, 1972, т. 46, с. 1641.
72. Иванчев С. С., Соломко Н. И., Коноваленко В. В., Юрженко В. А. ДАН СССР, 1970, т. 191, с. 593.
73. Iwantschew S. S., Pawljutschenko W. N. Plaste und Kautschuk, 1979, B. 26, S. 314.
74. Юрженко А. И., Маножа Н. Я., Енальев В. Д. ДАН СССР, 1958, т. 123, с. 324.
75. Трубицына С. И., Маргаритова М. Ф., Медведев С. С. Там же, 1966, т. 166, с. 381.
76. Трубицына С. И., Маргаритова М. Ф., Аскиров М. А. Высокомолекулярное соединение, 1974, т. А16, с. 113.
77. Иванчев С. С., Павлюченко В. Н., Рожкова Д. А. ДАН СССР, 1973, т. 221, с. 885.
78. Сатушев С. А., Юрженко А. И. ДАН УССР, Сер. Б, 1976, № 1, с. 42.
79. Рожкова Д. А., Павлюченко В. Н., Иванчев С. С. Кинетика и катализ, 1975, т. 14, с. 814.
80. Paoletti K. P., Billmeyer F. W. J. Polym. Sci., 1964, v. A2, p. 2049.
81. Вильшанский В. А., Кириченко И. Н., Смольянинов И. В., Гербер Ф. П. Респ. межвед. научн. сб.: Вопросы стереохимии, 1976, вып. 5, с. 125.
82. Dunn A. S. Chem. and Ind., 1971, v. 48, p. 1406.
83. Багдасарян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 91.
84. Doiuchi T., Minoura Y. Macromolecules, 1977, v. 10, p. 260.
85. Vanderhoff J. W., Bradford E. B., Tarkowski H. L. J. Polym. Sci., 1961, v. 50, p. 265.
86. Луховицкий В. И., Поликарпов В. В., Лебедева А. М., Лагуцева Р. М., Карпов В. Л. Высокомолекулярное соединение, 1967, т. Б9, с. 252.
87. Allen E. M., Downer J. M. Nature, 1956, v. 177, p. 910.
88. Horie K. Хёмэн, 1976, т. 14, p. 127; РЖХим., 1976, 23С203.
89. Asahara T., Seno M., Siraichi S., Arita Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 3895.
90. Horie K., Mikulasova D. Macromol. Chem., 1974, v. 175, p. 2091.
91. Mikulasova D., Chrastova V., Citovicki P., Horie K. Ibid., 1977, v. 178, p. 429.
92. Mikulasova D., Citovicki P. Chem. Zvesti, 1973, s. 27, s. 263.
93. Citovicki P., Mikulasova D., Chrastova V. Ibid., 1973, s. 27, s. 268.
94. Mikulasova D., Horie K., Tkac A. Europ. Polymer. J., 1974, v. 10, p. 1039.
95. Mikulasova D., Chrastova V., Citovicki P., Bepek D. Авт. свид. ЧССР 170668 (1977); РЖХим., 1978, 24С337.
96. Праведников А. Н., Мурадян Д. С., Грицкова И. А., Седакова Л. И., Иванчев С. С. Авт. свид. СССР, 635107 (1978); Бюл. изобр., 1978, № 44, с. 93.
97. Smets G., Weinand G., Degachi S. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, v. 16, p. 3077.
98. Weinand G., Smets G. Ibid., 1978, v. 16, p. 3091.
99. Домарева Н. М., Жеребин Ю. Л., Иванчев С. С. Высокомолекулярное соединение, 1974, т. Б16, с. 117.
100. Priest W. J. J. Phys. Chem., 1952, v. 56, p. 1077.
101. Fitch R. M., Prenosil M. B., Sprick K. J. J. Polym. Sci., 1969, v. C27, p. 95.
102. Fitch R. M., Tsai C. H. In: Polymer Colloids, ed. Fitch R. M. N. Y.: Plenum Press, 1971, p. 73.
103. Roe C. P. Ind. Eng. Chem., 1968, p. 20.
104. Peppard B. Particle Nucleation Phenomena in Emulsion Polymerization of Polystyrene. University Microfilms, Ann Arbor, 1974.
105. Дисперсионная полимеризация в органических средах. Ред. Баррет К. Е. Дж. Л.: Химия, 1979, с. 184.
106. Яковлев Ю. М., Лебедев А. В., Фермор Н. А. В кн.: Проблемы синтеза, исследования свойств и применения латексов. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1971, с. 148.
107. Chatterjee S. P., Bannerjee M. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, v. 16, p. 1517.
108. Goodall A. R., Wilkinson M. C., Hearn J. J. Colloid Interface Sci., 1975, v. 53, p. 327.
109. Cox R. A., Creasey J. M., Wilkinson M. C. Nature, 1974, v. 252, p. 468.
110. Спиридонова В. А., Никитина С. А., Таубман А. Б. ДАН СССР, 1968, т. 182, с. 640.
111. Рябова М. С., Саутин С. Н., Смирнов Н. И. Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, с. 820.
112. Ugelstad J., El-Asser M., Vanderhoff J. M. J. Polym. Sci., Polym. Letters, Ed., 1973, v. 11, p. 505.
113. Грицкова И. А., Седакова Л. И., Мурадян Д. С., Синикаев Б. М., Павлов А. В., Праведников А. Н. ДАН СССР, 1978, т. 243, с. 403.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»