

УДК 541.64 : 539/2+3

© 1991 г.

**ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ОТСУТСТВИЕ  
ЭМУЛЬГАТОРА И ЛАТЕКСЫ НА ЕЕ ОСНОВЕ**

*Елисеева В. И., Асламазова Т. Р.*

Проанализированы и систематизированы результаты исследований эмульсионной полимеризации мономеров различной химической природы в отсутствие эмульгатора. При рассмотрении физико-химических свойств латексов особое внимание обращено на факторы, влияющие на их устойчивость, в особенности, в концентрированных системах. Затронуты также важные в технологии производства клеев и адгезивов вопросы пленкообразования и специфические свойства пленок.

Библиография — 131 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| I. Введение . . . . .  | 398 |
| II. Безэмульгаторная полимеризация полярных мономеров . . . . .    | 400 |
| III. Безэмульгаторная полимеризация неполярных мономеров . . . . . | 417 |
| IV. Заключение . . . . .   | 425 |

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Коллоиды, получаемые методом традиционной эмульсионной полимеризации (ЭП), находят применение в различных областях науки и техники как калибровочные эталоны в электронной и оптической микроскопии, светорассеянии, ультрацентрифугировании, при счете аэрозольных частиц и малоугловой рефракции рентгеновских лучей [1]; для медицинской диагностики ряда болезней [2–5], счета вирусных частиц, определения размера пор фильтров и биологических мембран, для стимулирования роста антител и их очистки [1]; в качестве модельных коллоидов при изучении их реологического поведения, устойчивости, флокуляции, адсорбции [6]; для исследования механизма и кинетики пленкообразования из латексов. Однако использование для указанных целей латексов, получаемых в присутствии эмульгаторов, затруднено из-за необходимости изыскания специальных условий достижения заданного размера частиц, плохой воспроизводимости результатов, а также из-за наличия эмульгатора на поверхности частиц, очистка от которого связана со сложными процедурами.

Латексы, получаемые с помощью безэмульгаторной эмульсионной полимеризации (БЭП), сначала как раз и привлекли внимание исследователей как коллоиды с одинаковым размером частиц и «чистой» поверхностью. При этом для указанных целей важны и другие характеристики латексов: устойчивость к различным воздействиям, химическая природа поверхности частиц, их заряд и т. п. В последнее время число работ, посвященных получению БЭЛ с необходимыми свойствами, неуклонно растет. Выявились новые преимущества БЭП, связанные, в частности, с перспективой промышленного синтеза латексов без использования ПАВ, применяемых в традиционной ЭП. Это имеет большое

значение в экологическом аспекте: исключается загрязнение производственных сточных вод и водоемов, кроме того, улучшаются практически важные свойства выделенных полимеров [7].

В каждой области применения к БЭЛ предъявляются специфические требования. Если при использовании их в качестве калибровочных эталонов необходимы монодисперсность и регулируемый размер частиц, то для модельных коллоидов вместе с этим необходима также характеристика химии поверхности полимерной фазы; наличие на ней определенных функциональных групп — для иммунодиагностики (во всех этих случаях пригодны низкоконцентрированные — до 10 мас.% системы). Для используемых в промышленных целях БЭЛ, например, для kleев и адгезивов необходимым условием является высокая концентрация полимера ( $\sim 50$  мас.%) при низком содержании электролитов и других водорастворимых веществ. В идеале такие системы представляют собой гидрофобные полимерные золи, частицы которых, взвешенные в чистой дисперсионной среде, стабилизированы лишь за счет химической природы поверхности. Сложность задачи производства промышленных БЭЛ в больших объемах связана с преодолением технологических трудностей, вызываемых недостаточной колloidной устойчивостью образующихся высококонцентрированных золей к различным воздействиям.

В настоящем обзоре проведены анализ и систематизация результатов исследований безэмульгаторной эмульсионной полимеризации (БЭП) мономеров различной химической природы. При рассмотрении физико-химических свойств получаемых латексов особое внимание обращено на факторы, влияющие на их устойчивость, в особенности, в концентрированных системах. Затронуты также важные в технологии производства kleев и адгезивов вопросы пленкообразования и физико-химические свойства получаемых пленок.

Возможность получения относительно низкоконцентрированных латексов в отсутствие эмульгатора впервые была показана при инициированной солями надсерной кислоты полимеризации в водной фазе мономеров, значительно растворимых в воде, таких как винилацетат [8] и метилакрилат [9]. Затем круг мономеров, используемых для этой цели, расширился за счет таких гидрофобных мономеров как стирол [10]. В работах [11–14] сообщено о получении монодисперсных полистирольных латексов с регулируемым диаметром частиц в пределах 97–5000 нм. Получены БЭЛ и при сополимеризации виниловых мономеров с небольшим количеством сомономеров, содержащих ионизирующиеся группы: сульфатные [15–17], карбоксильные [18], аминные [19]. Во всех случаях в качестве инициатора использовали персульфат. Предполагалось, что образующиеся частицы стабилизируются за счет поверхностных ионизированных групп макромолекул (при инициировании процесса ион-радикалами) или за счет сополимеризации с ионизирующими мономерами. Получены также БЭЛ при инициировании полимеризации азосоединениями — 2,2'-азо-бис-изобутирамидином [20], 2,2'-азо-бис-(2-аминонпропан)гидрохлоридом [21], 2,2'-азо-бис-N,N'-диметиленизобутирамидином [22]. При распаде таких соединений выделяется азот и образуются свободные радикалы, содержащие положительно заряженные группы амида, которые, по-видимому, и сообщают частицам устойчивость.

В дальнейшем начали развиваться исследования по получению высококонцентрированных БЭЛ. Так, в [23] получены 50%-ные латексы стирол-бутадиеновых сополимеров с ненасыщенными кислотами, в [24, 25] — 30%-ные БЭЛ на основе этилакрилата и его сополимеров.

Отсутствие в полимеризационной системе специально введенного эмульгатора, которому при изучении механизма и кинетики эмульсион-

ной полимеризации придавалось решающее значение [26, 27], поставило перед исследователями задачу выяснения механизма нуклеации, роста и стабилизации частиц при образовании БЭЛ на основе как полярных, так и неполярных мономеров.

## II. БЕЗЭМУЛЬГАТОРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛЯРНЫХ МОНОМЕРОВ

### 1. Механизм нуклеации

Теория образования частиц по мицеллярному механизму при традиционной ЭП [26–31], по-видимому, не приложима к мономерам, значительно [32–39] и даже мало растворимым в воде [38]. Принимается, что при персульфатном инициировании полимеризация начинается не в мицеллах эмульгатора, а в водном растворе с образования олигомерных радикалов. Олигомерные радикалы могут участвовать в нескольких реакциях:

- присоединять молекулы мономера, растворенного в водной фазе, и осаждаться при достижении критической степени полимеризации  $n_{kp}$ , образуя первичные заряженные частицы;
- рекомбинировать с другими растворенными радикалами с образованием нейтральных ПАВ;
- флокулировать при обрыве с другими растворенными радикалами;
- абсорбироваться частицами или адсорбироваться их поверхностью. Эмульгатор в этих процессах выполняет лишь стабилизирующую функцию и увеличивает растворимость олигомерных радикалов [38]. Та или иная реакция может вносить больший или меньший вклад в процесс нуклеации в зависимости от растворимости мономера (и радикала) в воде.

Наиболее изучен механизм нуклеации частиц при БЭП метилметакрилата (ММА) (растворимость в воде  $1,5 \cdot 10^{-1}$  моль/л при 318 К) и стирола (Ст) ( $2,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л при 298 К).

В результате исследования безэмульгаторной эмульсионной полимеризации MMA в очень разбавленных растворах (от 0,03 до 0,09 моль/л) с инициирующей системой Фельтона [персульфат калия (ПСК) ( $7,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $H_2O$ ) + бисульфит натрия ( $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $H_2O$ ) +  $Fe^{II}$ ] авторы [39] пришли к выводу, что каждый олигомерный радикал  $SO_4^-(M)_n$  при достижении  $n_{kp} = 65 \div 70$ , свертываясь «на себя», образует частицу. Скорость образования частиц в этот начальный момент равна эффективной скорости инициирования ( $W_{in}$ ). Образовавшиеся затем олигомерные радикалы захватываются частицами со скоростью  $W_3$ , и тогда скорость образования частиц  $dN/dt$  станет равной

$$dN/dt = W_{in} - W_3. \quad (1)$$

Число частиц может быть вычислено интегрированием этого уравнения по времени.

Предполагается [39], что  $W_3$  пропорциональна общей поверхности захватываемых частиц с радиусом  $r_4$

$$W_3 = W_{in} \pi r_4^2 L \cdot N, \quad (2)$$

где  $L$  – расстояние, на которое успевает продифундировать олигомерный радикал до момента потери растворимости и выпадения из раствора. С увеличением  $L$  возрастает вероятность захвата растущего радикала, прежде чем он образует новую частицу, т. е. число частиц уменьшается.

Из уравнения (1) следует, что число частиц должно увеличиваться с увеличением скорости инициирования и уменьшаться с увеличением скорости захвата. Однако уравнения (1) и (2) имеют определенные

ограничения, что связано с коллоидной неустойчивостью образовавшихся частиц, которая приводит к их флокуляции. Флокуляция происходит с большой скоростью и ограничена той плотностью поверхностных заряженных групп, при которой электростатический потенциальный барьер становится достаточно высоким для обеспечения устойчивости частиц [40]. Вследствие этого авторы [39] дополняют уравнение (1) новым членом — скорость флокуляции  $W_{\Phi}$

$$dN/dt = W_{\text{иин}} - W_3 - W_{\Phi}. \quad (3)$$

Предположение о равенстве скорости образования радикалов с  $n_{\text{кр}}$  и скорости образования первичных радикалов [39] (см. выше) может быть справедливым лишь при очень низкой скорости обрыва цепи в водной фазе.

Авторы [41] при рассмотрении полимеризации ММА в водном растворе при концентрации мономера ( $C_m$ ) от 0,1 до 0,15 моль/л  $H_2O$  — предела растворимости MMA — предполагают, что общее число частиц равно сумме активных ( $N_1$ ) и неактивных ( $N_0$ ) частиц,  $N = N_1 + N_0$ . В противоположность [39], в [41, 42] принимается, что из-за малого размера частиц в начале процесса скорость захвата ими радикалов не пропорциональна их общей поверхности (см. уравнение (2)), а контролируется диффузией радикалов и выражается уравнением

$$W_3 = 4\pi r \sum_{n=1}^{n=n_{\text{кр}}} D_n R_n, \quad (4)$$

где  $D_n$  — коэффициент диффузии, а  $R_n$  — концентрация растущих радикалов. Пренебрегая различием в размере первичных частиц, авторы [41] учитывают различие в среднем числе активных и неактивных частиц, скорость образования которых описывается следующими уравнениями:

$$dN_1/dt = K_p M_L R_J N_A + 4\pi (r_0 N_0 - r_1 N_1) \sum_{n=1}^J D_n R_n N_A, \quad (5)$$

$$dN_0/dt = (1 - \lambda) \frac{K_o}{2} \sum_{n=1}^J R_{n_{\text{кр}}+1} \sum_n^{n_{\text{кр}}} R_n N_A + 4\pi (r_1 N_1 - r_0 N_0) \sum_{n=1}^{n_{\text{кр}}} D_n R_n N_A, \quad (6)$$

где  $J$  — длина растущего радикала;  $t$  — время;  $k_p$  и  $k_o$  — константы скорости роста и обрыва;  $M_L$  — концентрация мономера в водной фазе (ввиду того, что образование частиц заканчивается при низкой конверсии,  $M_L$  принимается равной первоначальной  $C_m$ );  $N_A$  — число Авогадро;  $\lambda$  — отношение скорости реакции диспропорционирования к общей скорости реакции обрыва.

В уравнениях (5) и (6) первые члены выражают скорость нуклеации новых частиц, а вторые — изменение их числа при захвате радикалов. Составляя балансные дифференциальные уравнения скорости увеличения общего объема активных и неактивных частиц и решая эти уравнения в системе с известными  $\lambda$ ,  $M_L$ ,  $k_{\text{иин}}$ ,  $k_p$ ,  $k_o$  (эффективность инициирования при этом принимается равной единице), авторы [41] получили зависимости  $N$  от времени при различных значениях  $n_{\text{кр}}$ . Из этих зависимостей следует, что процесс образования частиц происходит с большой скоростью и заканчивается в течение нескольких секунд, после чего число частиц  $N$  сохраняет постоянное значение, т. е. флокуляции частиц не происходит. При  $M_L = 0,15$  моль/л и  $C_{\text{иин}} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $H_2O$  конечное значение  $N$  мало зависит от выбранного значения  $n_{\text{кр}}$  (несколько умень-

шаясь с его увеличением) и равно  $N = (4 \div 6) \cdot 10^{14}$  частиц  $\text{H}_2\text{O}$ . В области  $C_{\text{ин}} = 10^{-3} \div 10^{-2}$  моль/л число частиц увеличивается по мере повышения  $C_{\text{ин}}$ , а при  $C_{\text{ин}} > 10^{-2}$  моль/л эта зависимость ослабляется. Последнее связывается с тем, что с повышением  $C_{\text{ин}}$  образуются в основном «мертвые» частицы в результате обрыва растущих радикалов.

Число частиц, рассчитанное по модели, предложенной в [41], значительно меньше, чем полученное в [39].

При сравнении теоретических [41] и экспериментальных [43] результатов, полученных при полимеризации ММА, авторы [41] не сочли возможным дать точную оценку предложенной ими модели из-за приблизительности экспериментально определяемого значения  $N$ . Однако значение  $N_{\text{эксп}}$  значительно ближе к полученному согласно модели [41], чем по модели [39]. Приблизительное совпадение теоретических [41] и экспериментальных [43] значений свидетельствует в пользу того, что при использованных условиях ( $C_m = 0,9$  моль/л,  $C_{\text{ин}} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $T = 333$  К [43]) частицы в процессе образования не флокулируют.

Обе рассмотренные модели (и [39], и [41]) относятся к очень разбавленным системам и, хотя дают представление о возможных механизмах образования коллоидов в ходе полимеризации, существенно их упрощают. Так, в этих моделях не учитывается возможность присутствия мономерной фазы и нейтральных электролитов; вероятность преобладания скорости роста радикалов до их выпадения из водной фазы над скоростью обрыва не оценивается, а допускается умозрительно. Вследствие этого такой важный фактор как возможное образование водорастворимых олигомеров при взаимном обрыве радикалов не учитывается. Между тем, присутствие олигомеров, обладающих свойствами ПАВ, в особенности на начальных стадиях процесса, когда их образование наиболее вероятно, влияет как на механизм нуклеации, так и на количество возникающих частиц. Таким образом, механизм нуклеации и роста частиц в отсутствие эмульгатора в реальных реакционных системах и образования при этом устойчивых латексов представляется гораздо более сложным, чем в моделях [39, 41]. Это следует из дальнейшего рассмотрения факторов, влияющих на указанный механизм.

## 2. Факторы устойчивости

### а) Поверхностно-активные олигомеры

При безэмульгаторной полимеризации ММА ( $C_m = 0,5$  моль/л, в присутствии мономерной фазы), инициированной  $2,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л персульфата аммония (ПСА) при 353 К, получен латекс со следующими характеристиками: концентрация — 4,7 %, диаметр частиц ( $d_a$ ) — 175 нм, поверхностное натяжение  $\sigma = 60,5$  мДж/м<sup>2</sup> [45], содержание золь-фракции — 1,4 % к массе полимера [46]. Характер изотермы поверхностного натяжения золь-фракции  $\sigma = f(C)$  (рис. 1) указывает на подобие выделенных водорастворимых олигомеров низкомолекулярным ПАВ с критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), равной 1,4 мас. %. Это свидетельствует о значительном вкладе в полимеризацию ММА процесса обрыва радикалов в водной фазе с образованием водорастворимых олигомеров, способных к мицеллообразованию. Действительно, согласно [47] момент образования частиц при полимеризации ММА совпадает с моментом достижения ККМ олигомерного ПАВ.

При использовании более высоких концентраций мономеров ( $C_m = 1$  моль/л) и более низких концентраций персульфата калия ( $C_{\text{ин}} = (3,3 \div 4,8) \cdot 10^{-4}$  моль/л) при безэмульгаторной полимеризации ММА [48] ( $T = 353$  К) образуются агрегативно устойчивые латексы высоко-

молекулярного полимера  $M_M = (0,98 \div 1,25) \cdot 10^6$  с  $d_n = 280 \div 300$  нм; значение  $\sigma = 67,8 \div 68,5$  мДж/м<sup>2</sup> для этих латексов свидетельствует о присутствии в них водорастворимых ПАВ. Содержание ПАВ в водной фазе в эксперименте [48] ниже, чем в [45] ввиду меньшей  $C_{\text{ин}}$ , а объем и поверхность дисперсной фазы, адсорбирующей ПАВ, выше, что приводит к большему их исчерпанию в результате адсорбции. Действительно, при увеличении  $C_m$  до 1,5 моль/л при той же  $C_{\text{ин}}$  значение  $\sigma$  латекса повышается до 70 мДж/м<sup>2</sup> [49].

При исследовании условий получения устойчивых монодисперсных латексов MMA показано, что в стабилизации частиц участвуют олиго-

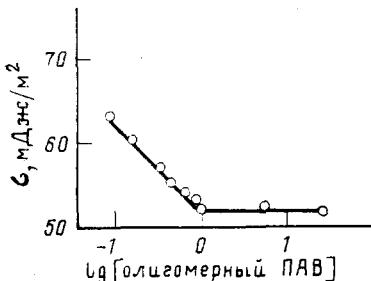


Рис. 1

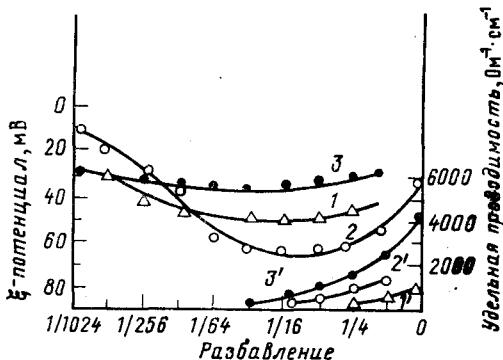


Рис. 2

Рис. 1. Изотерма поверхностного натяжения золь-фракции безэмulsionгаторного латекса ПММА ( $C_m = 0,5$  моль/л), синтезированного в присутствии ПСА ( $C_{\text{ин}} = 2,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $H_2O$ ) при 353 К [46]

Рис. 2.  $\zeta$ -Потенциал частиц (кривые 1—3) и удельная проводимость (кривые 1'—3') латексов ПММА, синтезированных в следующих условиях: 1, 1' —  $T = 343$  К, инициатор ПСК; 2, 2' — 343 К, ПСК+ $Cu^{2+}$ ; 3, 3' — 303 К, ПСК+ $Cu^{2+}$  + бисульфит натрия [50]

мерные и полимерные ПАВ, образующиеся в ходе процесса и удаляемые при диализе латексов [50]. С помощью гель-проникающей хроматографии определено, что ММ выделенных из латексов полимеров колеблется в пределах от  $1,1 \cdot 10^3$  до  $1 \cdot 10^5$  с преобладанием фракции с  $M_M = 4,9 \cdot 10^3$ , соответствующей  $n = 49$ . Эти данные относятся к латексу, полученному полимеризацией MMA ( $C_{\text{ин}} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T = 343$  К), и свидетельствуют о реакции обрыва в водной фазе радикалов с образованием олигомеров, степень полимеризации которых существенно ниже значения  $n_{kp} = 65 \div 70$ , согласно [39].

С целью анализа поверхностной активности олигомеров, присутствующих в латексах MMA, изучалось изменение их удельной проводимости и  $\zeta$ -потенциала частиц при разбавлении водой, содержащей дисперсионную среду (рис. 2) [50]. Абсолютное значение  $\zeta$ -потенциала отрицательно заряженных частиц при разбавлении водой сначала растет, что сопровождается снижением удельной проводимости, а затем после достижения минимума проводимости происходит падение  $\zeta$ -потенциала. Такая зависимость свидетельствует о том, что дисперсионная среда содержит неиндифферентный электролит, один из ионов которого (олигомерный) способен участвовать в адсорбции поверхностью частиц [51].

Поверхностно-активные (ПА) олигомеры могут либо образовывать, либо не образовывать мицеллы, например, при сополимеризации гидрофобного и ионизирующегося сомономеров. Так, низкомолекулярные сополимеры ( $M_M \sim 2 \cdot 10^4$ ), образующиеся при безэмulsionгаторной сополимеризации (БЭС) низших алкилакрилатов с метакриловой кислотой (МАК) в присутствии ПСА, обладают заметно выраженной поверхности-

ной активностью, связанной с дифильной природой их молекул [18, 52]. Ход изотерм  $\sigma=f(C)$  этих продуктов зависит от pH среды (рис. 3): при pH 2,7, при котором карбоксильные группы практически не диссоциированы и молекулы олигомеров имеют свернутую конформацию, ход изотермы сходен с ходом изотерм мицеллообразующих ПАВ; ККМ  $\approx 0,1$ – $0,2$  мас.%. При повышении pH до 7–8 дисперсии переходят в раствор в результате диссоциации карбоксильных групп. Изотерма  $\sigma=f(C)$  монотонно падает с повышением концентрации и становится сходной с изотермами немицеллообразующих низкомолекулярных ПА гомологов [18, 52].

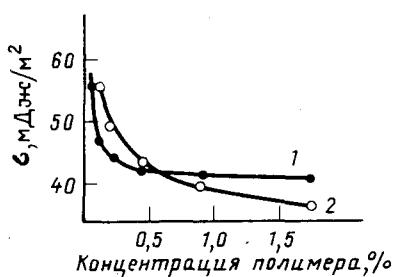


Рис. 3. Изотерма поверхностного натяжения для сополимера БА–МАК (80 : 20) при pH 2,7 (1) и 7,8 (2) [18]

Образование немицеллообразующих ПА-электролитов наблюдалось при безэмulsionаторной сополимеризации бутилметакрилата (БМА) с водорастворимой солянокислой солью диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) (85 : 15 мол.%) при pH 5,4–5,5; инициатор – ПСК ( $6 \cdot 10^{-3}$  моль/л H<sub>2</sub>O) [53, 54]. Вначале образуется водорастворимая фракция сополимера, обогащенная ДМАЭМА (47 : 53 мол. %); σ ее водного раствора (4 мас.%) равно 49 мДж/м<sup>2</sup>. После диализа конеч-

ного латекса остается сополимер (БМА : ДМАЭМА = 87 : 13 мол.%) с высокой ММ (характеристическая вязкость в бензole  $\eta = 2,5$ ). Образующийся в начале процесса латекс характеризуется высокой полидисперсностью (соотношение среднеобъемного и среднечислового диаметров ( $d_{ob}/d_{числ.} = 1,4$ ), тогда как конечный латекс довольно монодисперсен ( $d_{ob}/d_{числ.} = 1,1$ ) (рис. 4). Изменение полидисперсности латекса в процессе полимеризации наблюдалось и при изучении безэмulsionаторной сополимеризации другого гидрофобного мономера (Ст) с натриевыми солями *n*-стиролсульфокислоты и 2-этилсульфометилметакрилата [55]. Можно предположить, что полимеризация в таких системах начинается в молекулярном водном растворе с образования ПА-электролитов, обогащенных водорастворимым ионизированным сомономером. Часть их при достижении достаточно высоких ММ и степени гидрофобности выпадает в осадок, образуя солюбилизирующие гидрофобный мономер ассоциаты, в которых затем и происходит дальнейший процесс полимеризации. Раствинутость во времени периода нуклеации приводит к высокой полидисперсности латекса в начале процесса; затем она снижается за счет флокуляции мелких частиц [40]. Частицы стабилизируются благодаря дифильности макромолекул и адсорбции ПА-электролитов. О последнем факторе устойчивости свидетельствует частичная флокуляция латекса при длительном диализе, в результате которого происходит десорбция ПАВ (рис. 4, 2). При безэмulsionаторной полимеризации MMA (pH 3,7;  $C_{ин} = 3,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л H<sub>2</sub>O), когда ПА-олигомеры способны к мицеллообразованию, частицы уже в начале процесса монодисперсны [48], что свидетельствует о высокой скорости нуклеации (рис. 5).

#### б) Электростатический фактор

С целью получения латексов, отличающихся величиной заряда частиц, используется безэмulsionаторная полимеризация MMA ( $C_m = 1$  моль/л,  $T = 343$  K) с различными концентрациями ПСК (от  $1,85 \cdot 10^{-4}$  до  $5,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л H<sub>2</sub>O) [56]. Латексы подвергались очистке методами диализа и на ионнообменных смолах [1]. Кондуктометрическое титрование очищенных латексов щелочью показало наличие на поверхности частиц

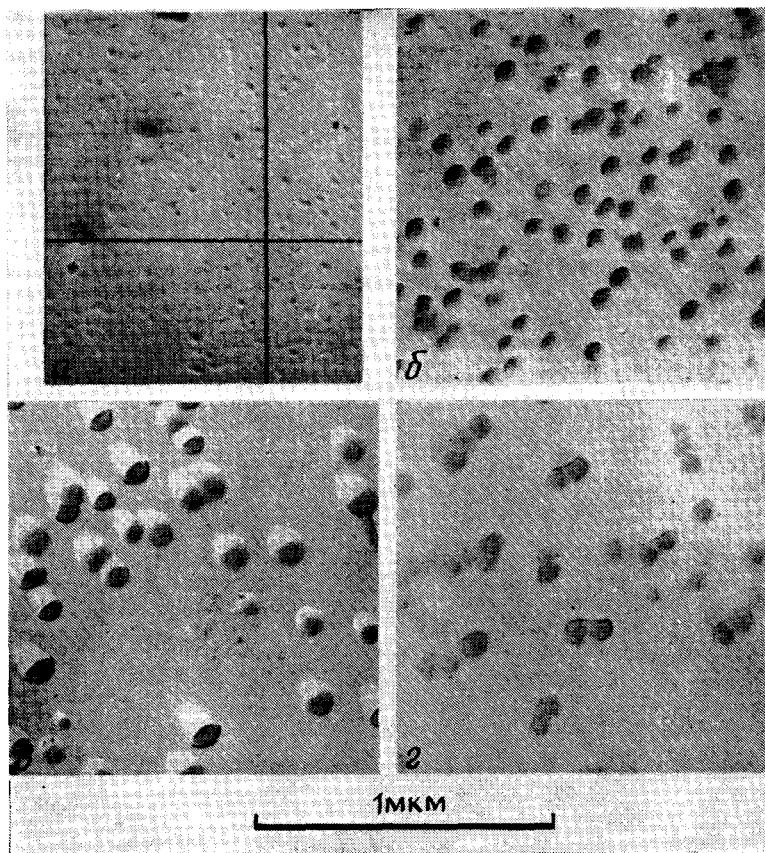


Рис. 4. Электронные микрофотографии латексных частиц, образующихся при безэмультгаторной сополимеризации БМА и ДМАЭМА (85:15) при различных конверсиях (в %): *α* — 9,9; *β* — 45; *γ* — 65,5; *δ* — 65,5 (после диализа) [53]

только групп сильной кислоты ( $-\text{SO}_4^-$ ); плотность заряда частиц колебалась в пределах от 0,53 до 6,6 мК/см<sup>2</sup>. Ее зависимость от концентрации израсходованного инициатора оказалась почти линейной, тогда как  $\xi$ -потенциал частиц, определенный методом микроЭлектрофореза, изменился значительно меньше — от -20,7 до -33,7 мВ.

Установлена существенная корреляция между критической концентрацией коагуляции (ККК) и плотностью заряда и очень незначительная между ККК и  $\xi$ -потенциалом [57]. Это говорит о том, что на устойчивость латексов к электролитам влияют главным образом  $\text{SO}_4^-$ -группы, ковалентно связанные с макромолекулами и расположенные на поверхности частиц.

Приведенные данные получены для латексов, освобожденных от электролитов. Однако при инициировании персульфатом в неочищенных латексах всегда содержатся низкомолекулярные электролиты, что влияет на устойчивость и размер частиц. Так, при увеличении  $C_{\text{ии}}$  от  $1,85 \cdot 10^{-4}$  до  $5,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{H}_2\text{O}$  наблюдалось немонотонное изменение  $d_4$ : сначала понижение (от 212 до 167 нм), затем постепенное возрастание (до 252 нм) [56]. Та же закономерность установлена при полимеризации ЭА ( $C_{\text{и}} = 1$  моль/л,  $T = 343$  К) [24]: при увеличении  $C_{\text{ии}}$  от  $0,2 \cdot 10^{-4}$  до  $1,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $\text{H}_2\text{O}$  значение  $d_4$  сначала снижалось с 430 до 416 нм,

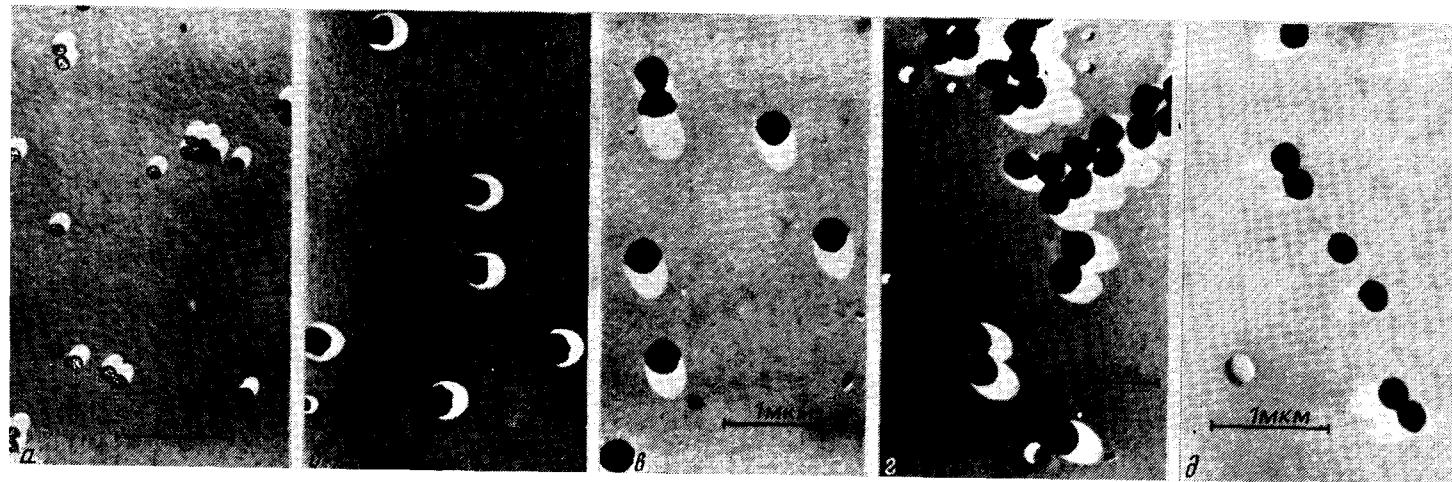


Рис. 5. Электронные микрофотографии латексных частиц, образующихся при безэмulsionаторной полимеризации ММА, при различных конверсиях (в %): а — 5; б — 12; в — 42; г — 75; д — 100 [48]

**затем монотонно** возрастало до 510 нм. Число поверхностных зарядов увеличивалось при этом в 13 раз. Так как ионная сила среды не регулировалась [24, 56], то экстремальная зависимость размера частиц от  $C_{\text{иin}}$  может объясняться высаливающим действием нейтральных электролитов при увеличении  $C_{\text{иin}}$ . При низких значениях  $C_{\text{иin}}$  с увеличением заряда частиц их диаметр снижается, так как высаливающего действия не происходит. Эффект высаливания особенно отчетливо проявляется в концентрированных системах. Так, при полимеризации ЭА (3 моль/л) и при изменении  $C_{\text{иin}}$  в тех же пределах (см. выше [24]) максимальная устойчивость латексов в процессе полимеризации и хранения достигалась при  $C_{\text{иin}}$  (ПСК) =  $4,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\text{H}_2\text{O}$ .

В работе [58] изучено влияние ПСК при безэмulsionаторной сополимеризации БА с ММА ( $T=353$  К) на устойчивость латексов,  $\zeta$ -потенциал частиц, поверхностное натяжение и электропроводность дисперсий 17–18%-ной концентрации. Показано, что увеличение концентрации ПСК от  $1,18 \cdot 10^{-3}$  до  $5,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к повышению  $\zeta$ -потенциала, снижению значения  $\sigma$ , сильному возрастанию электропроводности, но мало влияет на устойчивость и размер частиц. Несоответствие этих результатов с полученными ранее [56] может быть связано, с одной стороны, с изменением химической природы ПА-олигомеров, нивелирующих высаливающее действие нейтральных электролитов, и, с другой, с более высокой температурой полимеризации.

Повышение температуры (увеличение скорости инициирования) имеет большое значение для устойчивости латексов. Так, повышение температуры полимеризации ЭА ( $C_m=3$  моль/л) с 343 до 359 К приводит к увеличению заряда частиц, уменьшению их размера и резкому повышению устойчивости латексных частиц в процессе полимеризации (уменьшению коагулюма) [24]. Этот результат можно объяснить высокой скоростью нуклеации и стабилизацией частиц быстро образующимися радикалами. Такой же эффект, связанный с увеличением скорости нуклеации, имеет место и при использовании в качестве инициатора окислительно-восстановительной системы ПСК–бисульфит натрия– $\text{Cu}^{(II)}$  (при этом образуются более высокодисперсные латексы,  $d_q=170$  нм, чем полученные при инициировании одним ПСК,  $d_q=600$  нм) [59]. Большую устойчивость можно также объяснить увеличением скорости радикалообразования и возникновения частиц, поверхность которых быстро захватывает первичные и олигомерные радикалы из водной фазы и стабилизируется концевыми  $-\text{SO}_4^-$ -группами макромолекул.

Увеличение концентрации ПСК от  $4,8 \cdot 10^{-5}$  до  $2,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л при безэмulsionаторной полимеризации ЭА (~30 об.%) приводит к возрастанию механической устойчивости латексов [25]; последняя увеличивается также с повышением температуры процесса. Это объяснено увеличением концентрации  $\text{SO}_4^-$ -групп на поверхности частиц. Однако путем дальнейшего повышения  $C_{\text{иin}}$  и  $T$  достаточно устойчивых к механическим воздействиям латексов получить не удалось. Для достижения желаемого эффекта необходима дополнительная стабилизация, например, за счет сополимеризации основного мономера с небольшой долей ненасыщенной кислоты [25].

### в) Структурный фактор

Известно [60–62] влияние полярности полимера на устойчивость латексов, синтезированных в присутствии эмульгатора; однако зависимость устойчивости БЭЛ от природы полимера не рассматривалась. Очевидно, полярность полимера, граничащего с водной фазой, обусловливает межфазные полярные взаимодействия [63], которые, снижая меж-

**Физико-химические свойства сополимеров ММА-БА и пленок на их основе [64]**

| Соотношение мономер : : H <sub>2</sub> O | <i>C</i> <sub>ин</sub> <sup>*</sup> , мг/л H <sub>2</sub> O | <i>C</i> <sub>M</sub> , % в латексе | ММА : : БА, об. ч. | <i>C</i> <sub>M</sub> , % в водной фазе | Коагулюм, % ( <i>m</i> <sup>2</sup> ) | <i>r</i> , нм | $\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup> | pH   | $\chi \cdot 10^3$ , Ом <sup>-1</sup> · см <sup>-1</sup> | $\theta_r$ , град |
|--|---|-------------------------------------|--------------------|---|---------------------------------------|---------------|-------------------------------|------|---|-------------------|
| 20 : 80                                  | 180   | 18,6                                | 1 : 0              | 1,5                                     | 0                                     | 166           | 68,2                          | 3,27 | 0,69  | 63,0              |
|  |   |                                     | 2 : 8              | 0,428                                   | 0,5                                   | 165           | 61,8                          | 3,02 | 0,71  | 82,0              |
|  |   |                                     | 0 : 1              | 0,16                                    | 2,0                                   | 135           | 54,4                          | 3,17 | 0,67  | 84,5              |
| 30 : 70                                  | 270   | 27,7                                | 1 : 0              | 1,5                                     | 1,5                                   | 185           | 68,5                          | 3,01 | 0,54  | 72,5              |
|  |   |                                     | 1 : 2              | 0,595                                   | 5,9                                   | —             | —                             | 2,96 | 0,84  | 89,1              |
|  |   |                                     | 0 : 1              | 0,16                                    | 15,9                                  | 153           | 57,3                          | 2,88 | 0,92  | 89,0              |

\* *C*<sub>ин</sub> на мономер — во всех опытах составляла 810 мг/л.

фазную энергию, влияют на агрегативную устойчивость системы. Недавно при исследовании безэмультгаторной сополимеризации ММА и бутилакрилата (БА), различающихся растворимостью в водной фазе, установлено [64], что с увеличением гидрофильности полимерной поверхности, оцениваемой по углу смачивания ( $\theta_r$ ) водой поверхности пленок латексов (моделирующую поверхность частиц), устойчивость дисперсий в процессе полимеризации возрастает, и наоборот, с увеличением гидрофобности она падает. Гидрофильно-гидрофобные свойства латексного полимера варьировали, изменения его мономерный состав. При одинаковых условиях полимеризации и меньшей концентрации (или активности) собственных ПАВ (т. е. большем значении  $\sigma$ ) латексы на основе ММА более устойчивы, чем на основе БА, и устойчивость их падает при введении звеньев последнего в состав полимера (таблица). Ввиду того, что значения  $\zeta$ -потенциала частиц латексов ПБА и ПММА равны, соответственно, -30 и -24 мВ, наблюдаемое различие в устойчивости латексов не может быть объяснено электростатическими силами.

Дисперсионные составляющие ПММА и ПБА должны быть близки, так как спектры их поглощения практически не различаются (константы Гамакера в обоих случаях лежат в пределах от  $4 \cdot 10^{-21}$  до  $1 \cdot 10^{-20}$  Дж [65]). Таким образом, различие в устойчивости латексов не может быть объяснено и дисперсионными силами.

Однако наблюдается корреляция между устойчивостью латекса и гидрофобностью полимера (углом смачивания пленок водой). Это позволяет предположить, что существенную роль в стабилизации БЭЛ играет структурная составляющая устойчивости [66, 67]. Сделанный теоретический расчет с целью полуколичественной проверки этого предположения подтверждает его обоснованность.

Если предположить, что масса выпавшего коагулюма  $m_c$  определяется общим числом частиц  $N$  с радиусом  $r$ , попадающих в ближнюю потенциальную яму в единицу времени, пропорциональным числу соударений  $N_1$  и вероятности преодоления потенциального барьера  $V_{\max}^{\text{max}}$  [68], то

$$m_c \sim N r^3 \sim r^3 N_1 \exp(-V_{\max}^{\text{max}}/kT) = n^2 \exp(-V_{\max}^{\text{max}}/kT) r^3, \quad (7)$$

где  $n$  — концентрация частиц. Тогда соотношение масс коагулюма в опытах  $i$  и  $l$  равно.

$$\frac{m_{c_i}}{m_{c_l}} = \left( \frac{n_i^2}{n_l^2} \right) \exp \left[ - \frac{(V_i^{\max} - V_l^{\max})}{kT} \right]. \quad (8)$$

Уравнение (8) в сочетании с известными выражениями для структурного притяжения гидрофобных поверхностей [66, 67, 69] полуколичественно объясняет различие данных по устойчивости латексов, приве-

денных в таблице, если связать изменение высоты потенциального барьера с изменением структурной составляющей энергии притяжения сферических частиц. Последнюю можно приближенно записать [66, 69] (для частиц, угол смачивания которых лежит в пределах 65—69°) в виде

$$V_s^{\max} = -K_a r \exp(-H_s^{\max}/H_s), \quad (9)$$

где  $H_s$  — экспоненциальная длина спада (расстояние между частицами, при котором энергия их взаимодействия уменьшается в  $e$  раз),  $H_s^{\max}$  — расстояние, соответствующее потенциальному барьеру,  $K_a$  — коэффициент структурной энергии, зависящий от степени гидрофобности частицы. Как видно из рис. 6, значения  $k_a$  в общем коррелируют

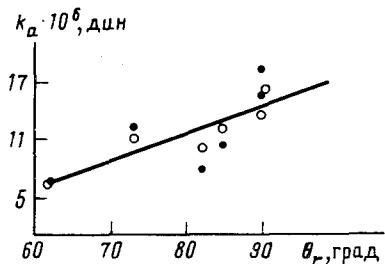


Рис. 6

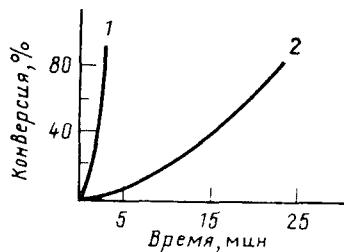


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость коэффициента структурных сил  $k_a$  от угла смачивания  $\theta_r$  поверхности полимеров. Темные точки — расчет с привлечением уравнения (8), светлые точки — расчет с учетом уравнения (9)

Рис. 7. Кинетические кривые полимеризации ЭА в присутствии 1,5% эмульгатора Е-30 (кривая 1) и без него (кривая 2) [71]

с углами смачивания, возрастаю симбатно с увеличением последних. Из предыдущего следует, что устойчивость частиц понижается с увеличением угла смачивания, коррелирующего с силами гидрофобного притяжения, и наоборот, возрастает с увеличением гидрофильности поверхности частиц, что для БЭЛ адекватно увеличению гидрофильности полимера. Эти данные свидетельствуют о влиянии мономерного состава БЭЛ на их устойчивость.

### 3. Кинетика полимеризации

При сравнении БЭП и классической ЭП [27] выявляются существенные различия в кинетике этих процессов.

Для ЭП в присутствии эмульгатора характерны три стадии: 1) кратковременное увеличение скорости полимеризации, связанное с образованием первичных частиц; 2) постоянство скорости полимеризации вплоть до исчезновения мономерной фазы, что связано с постоянной концентрацией мономера и радикалов в частицах малого размера (в среднем 0,5 радикала на одну частицу); 3) зависимость скорости от баланса между уменьшающейся  $C_m$  и увеличивающейся концентрацией радикалов в частицах (при приблизительной взаимной компенсации этих факторов скорость продолжает оставаться постоянной [70] до тех пор, пока процесс не переходит в диффузионную область).

Те же стадии присущи и БЭП, однако их ход и продолжительность зависят от индивидуальности мономеров, рецептуры и условий полимеризации.

При сопоставительном дилатометрическом исследовании кинетики полимеризации ЭА ( $C_m=1$  моль/л,  $C_{ин}=3,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T=318$  К) в

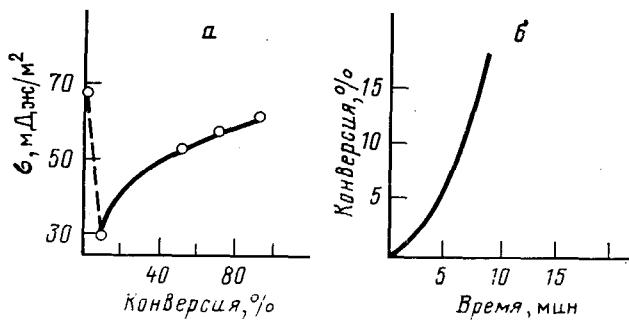


Рис. 8. Изменение поверхностного натяжения системы  $\sigma$  с конверсией при безэмульгаторной полимеризации БМА с DMAЭМА в присутствии ПСК (а) (БМА : DMAЭМА = 85 : 15,  $C_{ин} = 7,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $H_2O$ ,  $T = 323$  К,  $C_m = 2,5$  моль/л); и изменение конверсии со временем при безэмульгаторной полимеризации БМА с DMAЭМА в тех же условиях (б) [53]

отсутствие и в присутствии эмульгатора Е-30 (1,5% к мономеру) установлено, что в первом случае скорость в начале процесса более чем на порядок ниже, чем во втором (рис. 7) [71]. Однако с увеличением конверсии она в первом случае возрастает. Ввиду того, что при этом полученные БЭЛ характеризовались небольшим диаметром частиц ( $\sim 200$  нм), нарастание скорости в ходе процесса полимеризации объяснено не увеличением числа радикалов на частицу, а тем, что в отсутствие эмульгатора реакция первоначально протекает в водном растворе, но по мере образования полимерной фазы перемещается в полимерно-мономерные частицы (ПМЧ): скорость обрыва растущих радикалов при этом резко снижается, в результате чего процесс ускоряется. Такое же объяснение возрастания скорости безэмульгаторной полимеризации Ст с конверсией дается в [72]. Это представление подтверждается и данными по общей энергии активации начальной стадии полимеризации ЭА при  $T = 304 \div 333$  К: в присутствии эмульгатора ее значение равно 12,9 ккал/моль, что характерно для традиционной ЭП, а в его отсутствие — 27,1 ккал/моль [72], что указывает на полимеризацию в растворе.

Область возрастания скорости полимеризации может сопровождаться знакопеременным изменением поверхностного натяжения системы (рис. 8) [53]. На начальных стадиях безэмульгаторной сополимеризации бутилметакрилата (БМА) с диметиламиноэтилметакрилатом (DMAЭМА) величина  $\sigma$  резко падает в связи с накоплением в системе олигомерных ПАВ в результате воднофазной полимеризации. После образования полимерно-мономерных частиц ПА-олигомеры адсорбируются полимерной фазой, что сопровождается повышением значения  $\sigma$  до равновесного. Продолжительность образования ПА-олигомеров зависит от растворимости мономера, концентрации инициатора и температуры. При небольшой растворимости мономера, низкой концентрации инициатора и высокой скорости радикалообразования (высокая температура) нуклеация проходит настолько быстро, что этот период не фиксируется на кинетических кривых (рис. 9). Это наблюдалось при полимеризации MMA ( $C_m = 1,5$  моль/л,  $C_{ин} = 3,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $T = 348 \div 353$  К) [48]: процесс проходил с постоянной скоростью практически с начала и до исчерпания мономерной фазы (28%-ная конверсия). После этого наблюдалось уменьшение скорости, особенно значительное на глубоких стадиях превращения. Отсутствие периода низкой скорости в начале процесса, в противоположность данным [53,

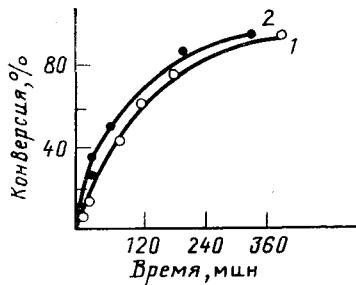


Рис. 9

Рис. 9. Кинетические кривые полимеризации ММА с ПСК ( $C_m=1$  моль/л; 353 К) [48]  
1 —  $C_{ин}=3,3 \cdot 10^{-4}$ ; 2 —  $C_{ин}=6,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л

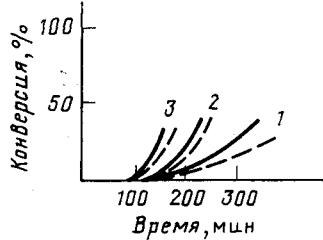


Рис. 10

Рис. 10. Экспериментальные (сплошные кривые) и теоретические (пунктирные кривые) зависимости конверсии — время при безэмulsionаторной полимеризации ММА с ПСК ( $C_m=1$  моль/л, 323 К) при различных значениях  $C_{ин} \cdot 10^3$  (моль/л  $H_2O$ ): 1 — 0,25; 2 — 2,0, 3 — 4,0 [41]

71], можно объяснить быстрым перемещением процесса в образовавшиеся ПМЧ, в которых осуществляется дальнейшая полимеризация. Это подтверждает постоянство числа частиц ( $\sim 3,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ), увеличивающихся в диаметре (от 50 до 300 нм) и высокой ММ ( $\sim 1,4 \cdot 10^6$ ) полимера. Замедление процесса полимеризации на конечных стадиях связано с переходом его в диффузационную область.

При образовании очень крупных частиц на кинетику полимеризации оказывает влияние накопление радикалов в их объеме. Так, авторы [73] при анализе механизма безэмulsionаторной полимеризации ММА, полагая, что размер частиц значительно больше, чем при обычной ЭП, теоретически рассчитали ММ полимера и скорость полимеризации; при этом они пользовались уравнением Стокмайера [74] для расчета числа радикалов в зависимости от размера частицы, с учетом скорости диффузии и обрыва в частице нового радикала. Расчет показал, что концентрация радикалов в частице может возрастать на начальных стадиях при постоянной концентрации в ней мономера. Сопоставление расчетных данных с экспериментальными результатами, полученными для безэмulsionаторной полимеризации ММА ( $C_m=1$  моль/л,  $C_{ин}=2,5 \cdot 10^{-4} \div 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T=323$  К), приведено на рис. 10. Наблюдаемое ускорение полимеризации (тем большее, чем выше  $C_{ин}$ ) авторы [73] связывают с накоплением радикалов в частицах.

### а) Влияние гидродинамического воздействия

Показано, что влияние перемешивания на скорость безэмulsionаторной полимеризации ММА ( $C_m=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $H_2O$ ,  $T=338$  К) зависит от  $C_m$  [75]. При  $C_m$  ниже насыщения ( $10^{-1}$  моль/л) изменение частоты оборотов мешалки от 200 до 500 об/мин незначительно снижает скорость процесса. В присутствии мономерной фазы ( $C_m=1$  моль/л) при таком же изменении частоты оборотов скорость существенно снижается. Число частиц и ММ полимера в обоих случаях при изменении скорости перемешивания практически не изменяются. Сделан вывод о важности такого фактора, как скорость переноса мономера из капель в водную фазу ( $E_m$ ), от которой зависит его концентрация в частицах ( $M_q$ ). (Обычно принимается, что  $M_q$  в присутствии капель сохраняет равновесное значение [76])

$$E_m = k_L A N_m (M_v^* - M_v), \quad (10)$$

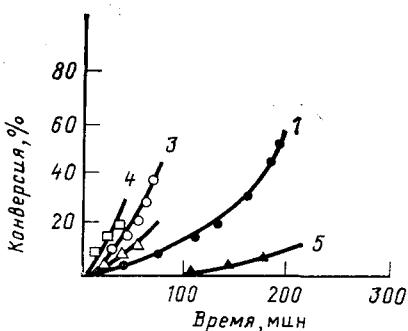


Рис. 11

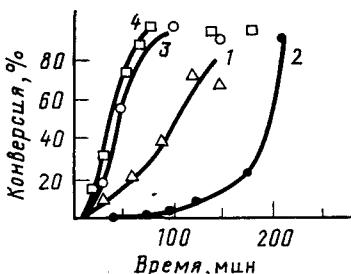


Рис. 12

Рис. 11. Кинетические кривые безэмультгаторной полимеризации ММА с ПСК ( $C_{\text{ин}} = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{H}_2\text{O}$ ) (кривые 1–4) в присутствии сульфита кальция ( $C_{\text{CaSO}_3} \cdot 10^4$  моль/л  $\text{H}_2\text{O}$ : 1 — 0; 2 — 1,34; 3 — 2,28; 4 — 3,44) и без ПСК с  $2,28 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\text{CaSO}_3$  (кривая 5).  $T = 323$  К,  $C_m = 1$  моль/л [73]

Рис. 12. Кинетические кривые безэмультгаторной полимеризации ММА с ПСК ( $C_{\text{ин}} = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{H}_2\text{O}$ ) в присутствии твердой фазы (концентрация  $C_{\text{CaSO}_3} \cdot 10^4$  моль/л  $\text{H}_2\text{O}$ : 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,25; 4 — 0,57) при  $T = 323$  К,  $C_m = 1$  моль/л [73]

где  $k_L$  — коэффициент переноса мономера из капли в водную фазу,  $A$ ,  $N_m$  — средняя удельная поверхность капли и их число в единице объема,  $M_b^*$  и  $M_b$  — насыщенная и нестационарная концентрации мономера в водной фазе. Проанализирована связь параметров уравнения (10) со скоростью  $E_m$  при различных значениях  $k_L$ . Показано, что уменьшение  $E_m$  приводит к снижению  $M_b$  и  $M_q$ . Небольшое снижение  $M_q$  замедляет полимеризацию, тогда как значительное снижение приводит к обратному действию благодаря гель-эффекту. Отношение  $M_b/M_q = t$  зависит от числа оборотов мешалки и принимается постоянным для различных конверсий. Предпринята попытка теоретически рассчитать кривые конверсия — время для значений  $t$  от 0,0231 до 0,329, соответствующих частоте оборотов мешалки от 200 до 400 об/мин. Показано, что скорость полимеризации снижается при увеличении  $t$  [76].

В [77] изучено влияние интенсивности перемешивания на кинетику безэмультгаторной полимеризации ММА ( $C_m = 2,5$  моль/л,  $C_{\text{ин}} = 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T = 333$  К) при изменении частоты вращения мешалки в более широких пределах (от 0 до 960 об/мин). Показано, что начальная скорость процесса проходит через максимум при 360 об/мин. Увеличение начальной скорости при малых скоростях перемешивания авторы объясняют уменьшением размера капель и, соответственно, ускорением транспорта мономера из капель в водную фазу, где первоначально происходит инициирование и рост цепей. Уменьшение скорости полимеризации после достижения указанной интенсивности перемешивания объясняется захватом образовавшихся частиц каплями или микрокаплями мономера, что приводит к подавлению гель-эффекта. Последнее подтверждается тем, что экстремальная зависимость начальной скорости сглаживается при увеличении  $C_{\text{ин}}$  (от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $10^{-2}$  моль/л  $\text{H}_2\text{O}$ ) ввиду его высыпающего действия на капли мономера.

### б) Влияние твердой фазы

В ряде работ описана БЭП виниловых и диеновых мономеров в присутствии органических и неорганических порошков разного рода [75, 76, 78—85]. При этом получают порошки, инкапсулированные в полимере, и усиленные композиты с равномерным распределением на-

полнителя в матрице. При полимеризации ММА в качестве порошков использовали сульфит кальция [75, 76, 78], сульфат бария [85], графит [79, 84], различные оксиды металлов [81—83], порошки алюминия и меди [80, 82].

В [75] исследована безэмульгаторная полимеризация ММА при концентрации  $\text{CaSO}_3$  ниже и выше предела его растворимости ( $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л), т. е. в отсутствие и при наличии твердой фазы. В первом случае кинетические кривые полимеризации ММА имеют ту же форму, что и кривые безэмульгаторной полимеризации чистого ММА (рис. 11) [73]; увеличение концентрации  $\text{CaSO}_3$  приводит к увеличению скорости полимеризации. Последнее авторы объясняют промотирующим действием сульфита кальция на реакцию инициирования персульфатом. Кроме того,  $\text{CaSO}_3$  сам по себе может оказывать инициирующее действие на полимеризационный процесс.

В присутствии твердой фазы  $\text{CaSO}_3$  скорость сначала уменьшается, а с увеличением концентрации сульфита кальция возрастает (рис. 12), при этом изменяется характер кинетических кривых (ср. рис. 10), форма которых становится ближе к форме кинетических кривых ЭП в присутствии эмульгатора. Первоначальное замедление процесса может быть связано с распределением мономера и инициатора между водной и твердой фазами.

Показано, что в водной фазе латексов содержится лишь небольшое количество полимерных частиц, размер которых соизмерим с размерами  $d_q$  при ЭП в присутствии эмульгатора. Это позволяет допустить адсорбцию первичных частиц поверхностью порошка, которая, по-видимому, является основной зоной образования полимера. Известно, что размер ПМЧ и содержание в них мономера при обычной ЭП термодинамически обусловлены величиной межфазной энергии частица — вода ( $\sigma_{12}$ ) [86]. То же установлено и в более поздней работе по полимеризации ММА [87]. При адсорбции частиц поверхностью твердой фазы ПМЧ контактируют не только с водной средой, но и с поверхностью порошка, т. е. величина  $\sigma_{12}$  и общая площадь межфазной поверхности изменяется; это оказывает влияние на размер частиц и на содержание в них мономера, отражающиеся на скорости полимеризации. Показано [76], что на твердой поверхности существует две разновидности полимеров, одна из которых легко удаляется, тогда как другая почти неотделима от порошка даже при длительной экстракции. Предполагается, что последняя прочно связана с поверхностью посредством электростатического взаимодействия между ионами и концевыми ионными группами макромолекул, образующих зародыши частиц непосредственно на поверхности; с увеличением поверхности число частиц возрастает, ввиду чего процесс ускоряется. Другой процесс нуклеации происходит в водной фазе, в этом случае образовавшиеся зародыши адсорбируются твердой поверхностью, где продолжают свой рост.

Таким образом, введение высокодисперсной твердой фазы в систему, изменяя ее физико-химические характеристики, влияет на кинетику процесса. Так, при безэмульгаторной полимеризации ММА, инициированной ПСК ( $C_m=0,5$  моль/л,  $T=333$  К), присутствие практически нерастворимого в воде инертного порошка  $\text{BaSO}_4$  отражается на скорости полимеризации [85].

Химическая природа твердой поверхности влияет на процесс полимеризации за счет возможных гетерогенных взаимодействий с реакционными компонентами [75]. Так, при полимеризации в водной фазе БМА, инициированной аз-бис-изобутирогидразидом, прослеживается связь химии поверхности и кристалличности структуры наполните-

ля — высокодисперсных порошков пиррофилита и каолинита — с протеканием элементарных реакций полимеризации — инициирования и обрыва. При увеличении удельной поверхности этих порошков (пиррофилита — до 60 м<sup>2</sup>/л, и каолинита — до 240 м<sup>2</sup>/л) скорость полимеризации резко возрастает [88].

### в) Влияние поверхностной активности инициатора

В последнее время появился ряд работ [58, 89—96] по ЭП в присутствии инициаторов, обладающих благодаря дифильности строения их молекул стабилизирующим действием.

Хотя полимеризацию в таких системах нельзя строго отнести к БЭП, однако при высокой степени участия поверхностно-активного

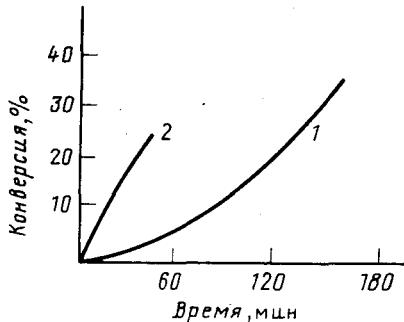


Рис. 13. Кинетические кривые полимеризации MMA с ПСК (кривая 1) и ПААИ (кривая 2).  $C_{ин}=6,58 \cdot 10^{-4}$  моль/л Н<sub>2</sub>O,  $T=353$  К,  $C_m=2,4$  моль/л [58]

инициатора в реакции можно ожидать образования латексов, практически не содержащих свободного эмульгатора, близких в этом смысле к БЭЛ.

ПА-Инициаторы содержат в своих молекулах типичные для инициаторов радикальной полимеризации пероксидные [90—94] и азогруппы [58, 95, 96]; поверхностную активность молекулам таких соединений сообщают фрагменты, обычно представляющие собой остатки полиоксиэтилированного спирта или полиэтиленгликоля.

Топохимии и механизму эмульсионной полимеризации Ст в присутствии ПА-пероксидов посвящена серия работ, обобщенная в обзорах [91, 93]. Показано, что константа скорости распада мицеллообразующего пероксида  $k_d$  заметно превышает константу скорости распада его немицеллообразующего аналога, что свидетельствует об эффекте мицеллярного катализа. Однако эффективность инициирования ПА-пероксидами очень низка ввиду локализации быстро образующихся радикалов в малом объеме реакционной зоны — адсорбционных слоях; таким образом, суммарное влияние ПА-пероксидов на скорость инициирования может быть невелико.

Нами проведено [58] сравнительное исследование особенностей безэмульгаторной полимеризации MMA при инициировании ПСК и сульфатированным полиэтиленгликоль-азоинициатором (ПААИ) [95], характеризующимся молекулярной массой 780 и поверхностной активностью. Кинетику полимеризации изучали в присутствии эквимолекулярных концентраций обоих инициаторов при  $C_{ин}$ , равной  $6,58 \cdot 10^{-4}$  моль/л (это значение ниже ККМ ПААИ), что исключало мицеллярный эффект. Из кинетических кривых (рис. 13) видно, что начальная скорость процесса при инициировании ПААИ выше, чем при инициировании ПСК. Эффективность инициирования обоими инициаторами принималась близкой к единице ввиду того, что они распадаются в водных растворах на одноименно (отрицательно) заряженные ион-радикалы; эффект клетки маловероятен [73]. Из рассчитанных значе-

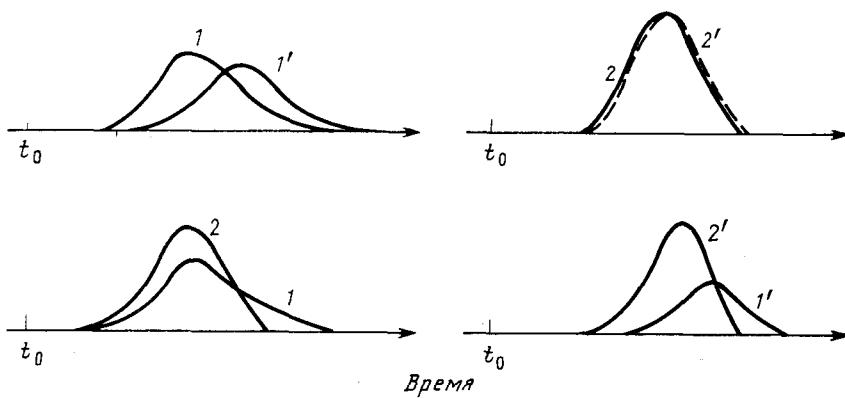


Рис. 14. Гель-хроматографические кривые молекулярно-массового распределения ПММА, синтезированного с ПСК (кривые 1, 1') и ПААИ (кривые 2, 2').  $C_{ин}=3,29 \cdot 10^{-4}$  (1, 2) и  $6,58 \cdot 10^{-4}$  моль/л (1', 2').  $T=353$  К,  $C_m=1,0$  (1, 2) и  $2,4$  моль/л (1', 2') [58]

ний констант скорости распада ПСК и азоинициатора [24, 58, 97] следует, что наблюдаемое различие в начальной скорости полимеризации (в 2,2 раза) связано не только с различными скоростями инициирования (различие в 1,5 раза), но и с различием в механизме нуклеации и стабилизирующей способности обоих инициаторов. Из расположения пиков на хроматограммах молекулярно-массового распределения (ММР) полимеров, выделенных из латексов (рис. 14), видно, что для одинаковых концентраций инициаторов и мономера для полимеров, синтезированных в присутствии ПААИ, молекулярная масса выше, а распределение более узкое по сравнению с полимерами, синтезированными в присутствии ПСК. Это указывает на больший вклад полимеризации в быстро стабилизирующихся ПМЧ в случае инициирования ПААИ и на большую долю полимеризации в водном растворе при инициировании ПСК. Исследование методом электронной микроскопии латексов, полученных с обоими инициаторами, показало, что размер частиц в случае инициирования ПААИ меньше, чем при инициировании ПСК. Различие в размерах и, следовательно, в числе частиц можно связать с различной скоростью нуклеации; в обоих случаях процесс начинается в водном растворе с образования радикалов  $\text{SO}_4^{\cdot-}[\text{M}]_n^{\cdot}$  и ПААИ  $[\text{M}]_m^{\cdot}$ ; ввиду снижения растворимости высокомолекулярного азоинициатора при присоединении одного или нескольких мономерных звеньев MMA, критическая концентрация мицеллообразования продуктов присоединения быстро уменьшается, что приводит к высокой скорости образования мицелл, которые становятся преимущественной зоной полимеризации. Для приобретения поверхностной активности радикалам  $\text{SO}_4^{\cdot-}[\text{M}]_n^{\cdot}$  необходимо присоединение к ним большого числа мономерных звеньев ( $\text{KKM}=1,4$  мас.%) [45], что про должает период воднофазной полимеризации и снижает скорость нуклеации.

#### 4. Безэмультгаторные латексы как пленкообразующие системы

Пленкообразующие БЭЛ должны удовлетворять ряду специфических, иногда трудно выполнимых, условий для получения из них высококачественных клеев и адгезивов. Так, полимеры на основе таких БЭЛ должны характеризоваться необходимой эластичностью ( $T_c$ ) и, соответственно, минимальной температурой пленкообразования, высокими водостойкостью, адгезионными и диэлектрическими свойствами.

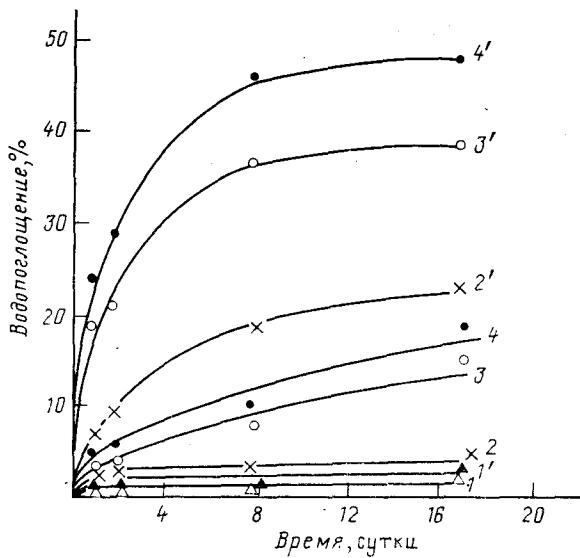


Рис. 15. Кинетические кривые водопоглощения пленок латексов ММА — БА, синтезированных при выравненных скоростях распада ( $V_p/10^9$ , моль/(л·с): 1, 1' — 0,82; 2, 2' — 1,64; 3, 3' — 3,28; 4, 4' — 4,10) при  $T=353$  К,  $C_m=1,9$  моль/л в присутствии ПААИ ( $C_{ин}/10^4$ , моль/л  $H_2O$ : 1 — 8; 2 — 16; 3 — 32; 4 — 40) и ПСК ( $C_{ин}\cdot10^4$ , моль/л  $H_2O$ : 1' — 11,8; 2' — 23,6; 3' — 57,2; 4' — 59,0) [58]

Необходима устойчивость латексов при различных воздействиях, например, механических, к замораживанию и т. д. При использовании мономеров, например, широко распространенных алкил(мет)акрилатов, для получения традиционных латексов возникает проблема седиментационной устойчивости (плотности ПМА, ПЭА, ПБА, ПММА равны соответственно 1,23; 1,15; 1,06; 1,19 [98]).

В качестве мономеров для пленкообразующих БЭЛ использованы главным образом алкил(мет)акрилаты и их сополимеры с достаточно низкой  $T_c$ : ЭА [24, 25, 59] и ММА—БА [58].

При исследовании устойчивости БЭЛ к механическим воздействиям, седиментации и замораживанию показано [25], что стабилизация только за счет инициатора (концевых ионизированных групп макромолекул) недостаточна и необходима дополнительная гидратация поверхности, например, введением в частицы поверхностных карбоксильных групп. В случае этилакрилатного латекса это достигается либо гидролизом сложноэфирных групп серной кислотой, образующейся при распаде ПСК [99], либо сополимеризацией ЭА с необходимым количеством (5 мол.%) акриловой кислоты (АК). Достаточная для устойчивости концентрация карбоксильных групп на поверхности частиц, образующихся в результате кислотного гидролиза (нагревание при 348 К в течение 30 ч), составляет всего 0,13 мол.%. Для сообщения устойчивости латексу важно не само по себе содержание этих групп в сополимере, а их локализация на поверхности, т. е. структура частиц. Известно [100, 101], что при сополимеризации ЭА с АК карбоксильные группы распределяются во всем поверхностном слое частицы, но доля групп, локализованных непосредственно на поверхности, при этом очень низка, в случае же гидролиза химически связанные карбоксильные группы находятся непосредственно на поверхности частиц [102].

В [58] показано, что высокую седиментационную устойчивость акрилатных латексов, полученных при инициировании ПААИ, обеспечивает введение в поверхностный слой частиц высокогидратированных групп (полиоксиэтилена), вызывающих, по-видимому, повышение локальной вязкости гидратированных поверхностных слоев.

Важным критерием качества пленкообразующих БЭЛ является адгезия и водостойкость пленок. Проведенные в этом направлении исследования [7] свидетельствуют о высоких адгезионных свойствах таких пленок, что, по-видимому, связано с отсутствием эмульгатора, отлагающегося на границе полимера с подложкой.

Водостойкость таких полимеров обусловлена содержанием в латексе нейтральных электролитов и других водорастворимых веществ, которое, в свою очередь, определяется условиями синтеза БЭЛ. Это ясно прослеживается по кривым водопоглощения пленок (рис. 15), полученных из латексов ММА—БА [58]: водопоглощение тем выше, чем большая концентрация инициатора используется при его получении. Так, поглощение воды через 90 суток пленками из латекса, синтезированного в присутствии ПСК ( $C_{ин} \sim 12 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $H_2O$ ), составляет 4% и возрастает до 70% для пленок латекса, синтезированного в присутствии  $C_{ин} \sim 6 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Та же закономерность имеет место и для латексов ЭА [24, 25]: при постоянной концентрации ПСК и повышении температуры полимеризации водопоглощение снижается, что, по-видимому, связано с увеличением доли ПСК, расходующегося на нуклеацию, и уменьшением его доли, участвующей в образовании ПА-олигомеров и электролитов.

Увеличение при синтезе латексов концентрации ПААИ (в 5 раз), сопровождающееся его накоплением в дисперсионной среде, приводит к возрастанию водопоглощения пленок от 3 до 25%.

Известно, что латексные пленки белеют при погружении их в воду вследствие диффузии молекул воды в межчастичную пограничную область [103]; этот эффект имеет место и для пленок безэмульгаторных латексов даже несмотря на низкое водопоглощение [58].

Суммируя приведенные данные, можно заключить, что для получения пленкообразующих БЭЛ с требуемыми свойствами необходимо использовать при их синтезе факторы, увеличивающие агрегативную устойчивость, с одной стороны, и факторы, способствующие подавлению образования электролитов и других водорастворимых веществ, с другой. Одним из условий оптимизации процесса является снижение концентрации инициатора до минимально необходимого значения при одновременном повышении скорости радикалообразования посредством повышения температуры или при использовании окислительно-восстановительных систем. Так как ионизация поверхности частиц только ионизирующими  $SO_4^{2-}$ -группами недостаточна для сообщения концентрированным латексам необходимой устойчивости к седиментации, механическим воздействиям и замораживанию, необходима их дополнительная стабилизация посредством гидратации поверхности частиц, например, введением в нее кабоксильных групп или полиоксиэтиленовых звеньев.

### III. БЕЗЭМУЛЬГАТОРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕПОЛЯРНЫХ МОНОМЕРОВ

#### 1. Механизм нуклеации и роста частиц

Как уже отмечалось выше, механизм нуклеации при БЭП полярных мономеров существенно зависит от природы мономеров и параметров процесса. То же имеет место и для БЭП гидрофобных мономеров, од-

нако их низкая растворимость в воде приводит к существенным отличиям в протекании процесса.

В [104] при исследовании безэмulsionаторной полимеризации Ст ( $C_m=0,87$  моль/л,  $C_{ин}=10^{-3}$  моль/л,  $T=343$  К) показано, что в начале образуется большое число первичных частиц ( $5 \cdot 10^{12}$  мл $^{-1}$ ), которые флокулируют до постоянного значения ( $10^{11}$ — $10^{12}$  мл $^{-1}$ ). С помощью гель-хроматографии установлено, что в первичных частицах ММ полимера равна  $\sim 10^3$  с небольшим содержанием полимера ММ  $\sim 10^6$ , причем олигомер содержится и в готовом латексе. Это позволило допустить, что нуклеация происходит через мицеллы, включающие ПА-олигомеры, образующиеся в результате рекомбинации короткоцепочных свободных радикалов. Образовавшиеся мицеллы абсорбируют мономер из водной фазы, после чего процесс перемещается в ПМЧ. Остается невыясненным вопрос о том, как происходит рост и стабилизация частиц в дальнейшем ходе полимеризации.

Нуклеация частиц при полимеризации Ст, инициированной ПСК, изучена по интенсивности светорассеяния и фотокорреляционной спектроскопии при 333 К [105]. Наблюдались три стадии интенсивности светорассеяния по времени: в первой стадии она не изменялась, во второй увеличивалась очень быстро (что могло быть объяснено образованием агрегатов, а не ростом частиц или абсорбцией ими мономера) и в третьей возрастала медленно. Данные электронной микроскопии и гранулометрический анализ показали, что на начальных стадиях число частиц быстро уменьшается, а затем остается постоянным. Флокуляция частиц на начальной стадии в работе [104] не связывается (в противоположность [39], где изучалась полимеризация ММА) с их устойчивостью. Предполагается, что «мицеллы», образовавшиеся из продуктов рекомбинации растворимых радикалов с  $n=2\div 4$ , устойчивы, но по мере накопления в них макромолекул с большей ММ зародыши теряют устойчивость, так как при этом уменьшается концентрация заряженных групп на поверхности растущих частиц. Теоретический расчет плотности заряда зародышей частиц полистирола при введении в них полимера различной ММ, проведенный в предположении, что зародыши состоят из 100 цепей с ММ  $10^3$ , макромолекулы образуются в результате рекомбинации растущих в частицах радикалов, а их концевые группы  $SO_4^-$  располагаются на поверхности, показал, что макромолекулы с ММ  $10^4$ — $10^6$ , вначале, до достижения  $d=30$  нм, вызывают падение заряда (частицы флокулируют), а затем возрастание — тем больше, чем выше ММ добавляемых макромолекул; при ММ  $10^6$  заряд сохраняет постоянное значение до достижения  $d=126$  нм (число частиц остается постоянным) [105]. Этот расчет сделан для идеальной системы без учета реальных условий, в частности, ионной силы водной фазы, зависящей от концентрации инициатора.

Из трех возможных механизмов нуклеации частиц: ассоциации поверхности-активных радикалов с образованием мицелл; адсорбции радикалов на каплях мономера; рекомбинации (или роста) радикалов с образованием коллоидно неустойчивых макромолекул ( $RSO_4^-$ ) — отдается предпочтение все же последнему [106]. Ввиду коллоидной неустойчивости нерастворимых макромолекул происходит их ассоциация. Образовавшиеся частицы немедленно абсорбируют мономер и ввиду малого содержания цепей имеют низкий поверхностный заряд, в связи с чем быстро флокулируют; флокуляция продолжается до достижения плотности поверхностного заряда и радиуса частиц, необходимых для их коллоидной устойчивости. Скорость флокуляции равна

$$W_\Phi = -[dN/dt]_\Phi = k_\Phi N^2/F,$$

где  $k_0$  — константа скорости диффузии, контролирующая флокуляцию;  $F$  — фактор устойчивости Фукса [107]. Для качественного понимания вопросов — при каком размере частицы становятся устойчивыми, каков при этом их заряд и сколько полимерных цепей содержится в частице — в работе [106] делается ряд допущений: частицы сферические, все молекулы имеют одинаковую ММ ( $M_c$ ), и каждая из них имеет две концевые (заряженные) группы, расположенные на поверхности частиц. Расчеты на основе принятых представлений устойчивости гидрофобных золей с учетом ионной силы водной фазы позволяют принять

$$N_c = 4\pi r^3 \rho_L N_A / 3M_c = M_L / M_c,$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $N_c$  — число цепей в частице при ее  $MM = M_L$ ,  $r$  — радиус,  $\rho_L$  — плотность. Число зарядов концевых групп частицы равно

$$N_e = 2N_c = \frac{8\pi r^3 \rho_L N_A}{3M_c},$$

а плотность заряда

$$\sigma_s = \frac{N_e e}{4\pi r^2} = \frac{2\rho_L e N_A r}{3M_c}$$

прямо пропорциональна радиусу частицы. Предполагая, что  $M_c = 1,5 \cdot 10^5$  (обычное значение для безэмульгаторной полимеризации Ст), можно рассчитать  $\sigma_s$  для разных значений  $r$ . Поверхностный потенциал [108]

$$\Psi_s = \frac{4\pi r \sigma_s}{\epsilon(1 + k_z)},$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды,  $k_z$  — обратная толщина диффузного электрического двойного слоя, равная  $3,4 \cdot 10^7 I^{1/2}$  ( $I$  — ионная сила). Далее, на основании полученных значений  $\Psi_s$ , фактора устойчивости Фукса и теории устойчивости ДЛВО [40, 109, 110] были построены [106] зависимости  $\lg F$  от  $r$  (5—20 нм) при различной ионной силе системы  $I$  ( $4,24 \cdot 10^{-4}$ ;  $9,33 \cdot 10^{-4}$ ;  $4,0 \cdot 10^{-3}$ ). Принимая, что латексы устойчивы, если через 1 ч флокулирует только 1% частиц, легко показать, что  $\lg F = 6,26$ . Отсюда из полученной зависимости  $\lg F$  от  $r$  при различных значениях  $I$  следует, что достаточная устойчивость частиц достигается для данной ионной силы водной фазы при определенном радиусе частиц. Таким образом, размер частиц, а следовательно, их концентрация может контролироваться ионной силой, что, в свою очередь, свидетельствует о важности стадии флокуляции первичных частиц для их конечного радиуса.

Выведено эмпирическое уравнение зависимости размера частиц латекса Ст от параметров  $C_m$ ,  $C_{in}$ ,  $T$ ,  $I$  [111]

$$\lg d = 0,238 \lg I + 0,41 \lg [M] - 0,238 \lg [\text{ПСК}] + 1173 T^{-1} - 0,827.$$

Показано [13], что при безэмульгаторной полимеризации Ст с иницированием ПСК размер частиц конечных латексов зависит от ионной силы водной фазы, температуры, концентраций мономера и инициатора. Для данных  $I$  ( $2,22 \cdot 10^{-2}$ ) и  $C_m$  (0,87 моль/л) диаметр частиц изменяется от 967 до 643 нм при повышении температуры от 328 до 363 К. При той же концентрации мономера и ионной силе  $I = 11,3 \cdot 10^{-3}$  диаметр частиц уменьшается от 864 до 526 нм при увеличении  $C_{in}$  от  $0,34 \cdot 10^{-3}$  до  $2,76 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $H_2O$  (ММ возрастает с увеличением диаметра частиц от  $1,41 \cdot 10^5$  до  $5,46 \cdot 10^5$ ). При  $I = 1,92 \cdot 10^{-2}$  и  $C_{in} = 2,76 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $H_2O$  увеличение  $C_m$  от  $2,2 \cdot 10^{-3}$  до  $8,71 \cdot 10^{-1}$  моль/л приводит к возрастанию  $d_q$  от 40 до 643 нм.

В [13] получены монодисперсные полистирольные 10%-ные латексы с  $d_4$  от 141 до 967 нм. Повышение температуры приводит к более высокодисперсным латексам, а применение затравочной полимеризации к латексам с частицами диаметром выше 4 мк. Гидродинамические условия проведения полимеризации имеют большое значение для воспроизводимости результатов: скорость перемешивания должна обеспечивать достаточно высокую дисперсность капель мономера для поддержания насыщения им водной фазы.

С использованием метода кондуктометрического титрования для стирольных БЭЛ установлено наличие на поверхности частиц как сульфатных, так и карбоксильных групп [112]. Обнаружено также большое количество гидроксильных групп, которые, очевидно, появляются в результате склонности сульфатных групп к гидролизу; при окислении гидроксидов образуются карбоксильные группы



Все эти группы участвуют в стабилизации частиц, главным образом, за счет электростатического фактора ( $\text{SO}_4^-$ , а также  $\text{COOH}$  и  $\text{OH}$ ), структурный фактор также имеет значение. Устойчивость латексов, полученных с применением ПСК, достаточна лишь для относительно низкоконцентрированных (10%) золей. Это связано с недостаточным содержанием ионизированных и гидрофильных групп на поверхности частиц. Так, согласно [13], площадь поверхности частиц, приходящаяся на одну  $\text{SO}_4^-$  и  $\text{COOH}$ -группу, колеблется (в зависимости от метода получения латекса) от 700 до 2000  $\text{A}^2$  и от 218 до 700  $\text{A}^2$ , соответственно, что, по-видимому, не обеспечивает стабильность концентрированных золей высокогидрофобного полимера. Известно, что степень насыщенности эмульгатором обычных стирольных и стирол-бутадиеновых латексов выше 50%, что соответствует адсорбционной площади молекулы анионактивного эмульгатора  $\sim 100 \text{ A}^2$ . Низкая насыщенность частиц стирольных БЭЛ концевыми группами может быть связана с очень низкой растворимостью мономера в водной фазе, где происходит инициирование и нуклеация.

## 2. Принципы повышения устойчивости

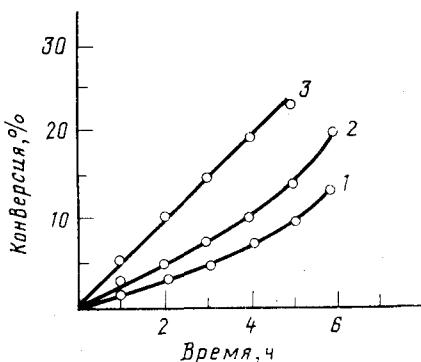
Общим принципом повышения устойчивости БЭЛ, полученных при инициировании персульфатом, является увеличение заряда и гидратации поверхности частиц. Применяемые для этого методы сводятся к увеличению растворимости мономера в дисперсионной среде, сополимеризации с мономерными кислотами [113—125] и их амидами [126, 127], либо добавлением в водную фазу органического растворителя [128—130]. Повышение растворимости мономера вызывает увеличение доли инициатора, расходующегося на инициирование, и ускорение процесса, с одной стороны, и повышение концентрации поверхностных  $\text{SO}_4^-$ -групп, а также ПА-олигомеров, с другой. Это приводит к лиофилизации поверхности частиц, уменьшению фактора гидрофобного взаимодействия и, соответственно, к увеличению агрегативной устойчивости латекса.

### а) Сополимеризация с ненасыщенными кислотами

Сополимеризация гидрофобных мономеров с мономерными кислотами в безэмulsionаторных системах вызывает ускорение процесса и приводит к дополнительной стабилизации за счет карбоксильных групп. В зависимости от степени гидрофильности кислоты и распределения

ее между мономерной и водной фазами, скорость процесса и локализация карбоксилов сильно различаются. Так, при сополимеризации Ст с 2,4 мол. % АК, метакриловой (МАК) и итаконовой (ИК) кислот МАК наиболее сильно увеличивает начальную скорость, тогда как ИК действует наименее эффективно (рис. 16) [113]. Наблюдаемое различие связано с топохимическими особенностями процесса: хотя во всех случаях полимеризация начинается в водной фазе с образования высококарбоксилированных олигомеров, для более гидрофобной МАК нуклеация происходит с большей скоростью и полимеризация быстрее пе-

Рис. 16. Кинетические кривые безэмulsionаторной полимеризации стиrola в присутствии эквимолекулярных количеств (2,4 мол. %) АК (1), ИК (2), МАК (3) с ПСК ( $3,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\text{H}_2\text{O}$ ) при 343 К [113]



ремещается в частицы, что вызывает ускорение процесса. В случае же более растворимых в воде АК и ИК нуклеация более гидрофильных олигомеров реализуется медленнее, что приводит к уменьшению общей скорости процесса. Характерно, что по ходу сополимеризации Ст с АК и ИК, когда процесс перемещается в сильно гидрофилизированные частицы, его скорость не только достигает, но и превышает скорость сополимеризации Ст с МАК, протекающей более равномерно (см. рис. 16).

Для устойчивости карбоксилсодержащих БЭЛ имеют значение только те карбоксильные группы, которые локализованы на поверхности частиц (см. с. 419). Установлено, что при безэмulsionаторной сополимеризации ЭА [114] и Ст [115, 116] с МАК и АК последняя стремится сконцентрироваться в поверхностной зоне частиц, тогда как более гидрофобная МАК имеет тенденцию распределяться в их объеме. Сополимеризация Ст с наиболее гидрофильной ИК приводит к преимущественной ее гомополимеризации в водной фазе [117].

По влиянию на электролитостойкость и механическую устойчивость высококонцентрированных бутадиен-стирольных латексов двухосновные кислоты (малеиновая, фумаровая (ФК), ИК) существенно превосходят одноосновные (МАК, АК) [119].

Таким образом, индивидуальность кислоты имеет большое значение для устойчивости латекса.

С целью максимальной фиксации на поверхности частиц карбоксильных групп кислоты, обеспечивающих получение устойчивых высококонцентрированных стирол-бутадиеновых БЭЛ, использован метод затравочной полимеризации с изменением pH среды в процессе синтеза [118]. На первой стадии, проводимой при низком значении pH, вводят все ингредиенты (включая кислоту) и лишь часть основных мономеров — с учетом получения устойчивой системы пониженной концентрации. При повышении pH затравочного латекса введенные в полимер карбоксильные группы ионизируются; полученные при этом высокозаряженные частицы являются зоной последующей полимеризации мономеров, вводимых во вторую стадию. Высокая гидрофильность

карбоксильных анионов вызывает их локализацию на поверхности частиц, граничащей с водной фазой, что сообщает достаточную устойчивость конечным латексам. При введении 2 мас.% ИК и изменении pH в первой и второй стадиях от 2,5 до 9,5 получают полидисперсный 40%-ный латекс с  $d_v=50\div130$  нм.

При сопоставлении устойчивости латексов стирол-бутадиеновых сополимеров с 4 мол.% МАК и АК (коэффициент распределения между Ст и водой равен соответственно 1,94 и 0,175 [120]) получают латексы 50%-ной концентрации; но лишь при сополимеризации с АК они характеризуются необходимой механической устойчивостью, что связано с большей концентрацией поверхностных карбоксильных групп.

На миграцию карбоксильных групп в частицах влияет подвижность сегментов макромолекул. Это наблюдалось [121] при щелочной и, затем кислотной обработках латексов терполимеров Ст—БА—МАК ( $T_c=343$  К) в процессе их нагревания. Количество поверхностных групп COOH ( $A_c$ ) определяли кондуктометрическим титрованием. Показано, что  $A_c$  возрастает в результате нагревания латексов при pH 10 тем больше, чем выше температура (293—343 К) и чем продолжительнее нагревание (1—3 ч). Концентрация растворенной в водной фазе АК при этом изменяется очень мало. С другой стороны, в результате последующего нагревания латексов при pH 3, величина  $A_c$  понижается тем больше, чем выше температура и продолжительнее нагревание. Наблюдаемые изменения связаны со стремлением ионизированных карбоксильных групп мигрировать на границу с водной фазой; при их деионизации (нейтрализации) и уменьшении гидратации карбоксилсодержащие сегменты стремятся вернуться в объем частиц [121].

В [122, 123] изучено влияние степени ионизации АК и ФК на устойчивость 50%-ных латексов Ст. Безэмульгаторную полимеризацию проводили в присутствии небольшого количества (0,05 мас.%) додецилсульфата натрия. Степень нейтрализации кислотных групп регулировали добавлением  $\text{NaHCO}_3$ . Показано, что степень нейтрализации, влияющая на растворимость образующихся в водной фазе олигомерных радикалов, имеет большое значение для скорости процесса, размера частиц и устойчивости латекса. Оптимальная для устойчивости латексов степень нейтрализации равна 0,8—0,87, что соответствует наибольшей концентрации поверхностных COOH-групп; при этом на каждую COOH-группу приходится 16—19  $\text{A}^2$  площади поверхности частиц. При степени нейтрализации, равной 0,85, наблюдается максимальная скорость, по-видимому, вследствие максимальной гидратации поверхности и наименьшего межфазного напряжения, обусловливающего наибольшую концентрацию мономера в частицах [86]. С увеличением концентрации АК от 0,5 до 5 мас.% увеличивается скорость процесса и уменьшается размер частиц.

Морозостойкость карбоксилсодержащих стирол-изопреновых БЭЛ также зависит от плотности распределения COOH-групп на поверхности частиц и степени их нейтрализации [127]. Морозостойкость достигается, если площадь, приходящаяся на одну COOH-группу, составляет 30—60  $\text{A}^2$ . Устойчивость к электролитам карбоксилсодержащих латексов полистирола, согласно [125], подчиняется теории устойчивости гидрофобных золей [110, 111].

### б) Сополимеризация с амидами кислот и их производными

Использование амидов (мет)акриловых кислот в качестве сомономеров для получения устойчивых БЭЛ основано на повышении гидро-

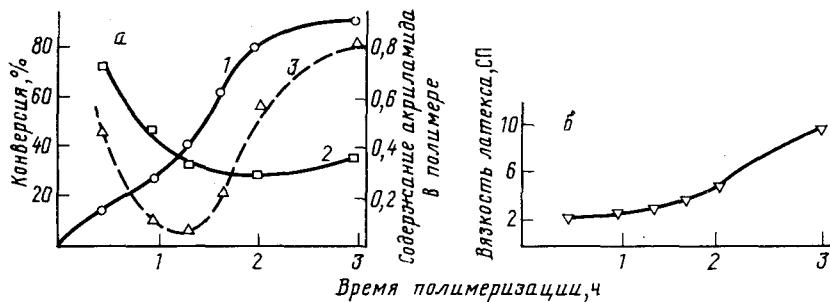


Рис. 17. Временные зависимости конверсии (1), фракций АА в накапливающем (2) и мгновенно образующемся (3) полимере при безэмульгаторной полимеризации стирола и акриламида с ПСК при 343 К ( $C_m=1,1$  моль/л) и вязкости готового латекса (б) [126]

фильтрости растущих в водной фазе олигомерных радикалов и вовлечении при этом большей доли  $\text{SO}_4^{2-}$ -групп персульфата, участвующих в стабилизации. Способность  $\text{NH}_2$ -групп к образованию сильных водородных связей с водой увеличивает не только устойчивость, но и вязкость образующихся золей.

В [115] изучена БЭС бутадиена и стирола с амидом (АА) и метилоламидом (МОЛ) акриловой кислоты (2 мас.-%) в 50%-ных системах с высокой концентрацией ПСА (0,5—1,25 мол.-%  $\text{H}_2\text{O}$ ). При двухстадийной полимеризации ( $T=353$  К) и введении функционального сомономера только на второй стадии (на затравочный 25%-ный латекс) образуются электролитостойкие ( $\text{CaCl}_2$ ) латексы. В случае МОЛ достигается также высокая устойчивость к механическим воздействиям, по-видимому, вследствие более эффективного взаимодействия метилоламидных групп с водой.

Безэмульгаторную сополимеризацию Ст с 0,1—0,5 мас. ч АА при  $\text{pH} 9$  ( $C_{\text{ин}}=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T=343$  К, соотношение фаз 20:150) можно разделить на три стадии в зависимости от топохимии процесса [126]: 1) сополимеризация в водной фазе с образованием олигомеров, которые быстро гидрофобизируются и нуклеируют; 2) полимеризация Ст в образовавшихся частицах до его практически полного исчерпания; 3) продолжение сополимеризации АА с растворенным в водной фазе Ст с образованием радикалов увеличенной гидрофильтности ввиду низкой концентрации последнего. Кинетические кривые общей скорости сополимеризации АА—Ст и содержания АА в сополимере при различной конверсии приведены на рис. 17. Здесь же показано изменение вязкости системы. Полученные латексы устойчивы и высокодисперсны ( $d_q=150 \div 300$  нм). В зависимости от соотношения АА и Ст начальная стадия процесса в большей или меньшей степени сдвигается в водную фазу, что влияет на скорость нуклеации и размер частиц. С увеличением доли растворимого мономера возрастает скорость инициирования, увеличивается число и уменьшается размер частиц. То же происходит при повышении температуры. Понижение значения  $\text{pH}$  с 9 до 3, при котором АА проявляет основные свойства, образующиеся на первой стадии радикалы приобретают развернутую конформацию, в связи с чем уменьшается число зародышей, в которых полимеризуется Ст и, соответственно, увеличивается размер частиц (190—430 нм). Повышение  $C_{\text{ин}}$  вызывает увеличение заряда частиц, но нарушает гидратацию амидных звеньев, что приводит к падению устойчивости латекса. Заметного гидролиза групп  $\text{NH}_2$  при больших значениях  $\text{pH}$  за время реакции (менее 6 ч) не наблюдается. Ввиду высокой гидрофильтности

АА в латексах присутствует большая доля водорастворимого полимера; предполагается, что использование менее водорастворимых производных АА приведет к ее снижению [126].

В сополимеризации со Ст были исследованы АА и его производные [127], различающиеся коэффициентами распределения ( $k$ ) на границе Ст—вода: АА ( $k=0,093$ ), N-гидрометилакриламид (ГМАА) ( $k=0,089$ ), метакриламид (МАА) ( $k=0,159$ ), N,N-диметилакриламид, ДМАА ( $k=0,293$ ). Как видно из рис. 18, кривые состав—конверсия для ГМАА—Ст и ДМАА—Ст подобны кривой для АА—Ст (рис. 17), т. е. для всех трех сомономеров имеет место трехстадийный механизм сополимеризации, описанный выше. С другой стороны, кривая — состав — конверсия Ст—МАА значительно от них отличается.

Некоторые особенности БЭС трех первых систем могут быть объяснены различием гидрофильно-гидрофобных свойств сомономеров и их реакционной активности по отношению к Ст. Низкое значение  $k$  для АА и ГМАА, указывающее на большую концентрацию амида, растворенного в водной фазе, вызывает увеличение продолжительности первой стадии за счет большего роста водорастворимых радикалов. Наоборот, высокое значение  $k$  для ДМАА связано с короткой первой стадией и быстрым выпадением радикалов, ускоряющим переход процесса во вторую стадию. При этом, однако, образуются более крупные частицы ( $d_v=329$  нм), чем в первых двух случаях ( $d_v=144 \div 147$  нм), что может быть объяснено недостаточной устойчивостью (меньшей гидратацией) и флокуляцией зародышей Ст—ДМАА. Мономерный состав этого полимера, образующегося во второй стадии, протекающей главным образом в ПМЧ, зависит от реакционной активности амидов со Ст и от  $k$ . Неблагоприятные константы сополимеризации Ст и ДМАА ответственны за низкое содержание последнего в сополимере.

Некоторое различие в характере протекания сополимеризации Ст с АА и ГМАА (см. рис. 17) не согласуется с близкими значениями  $k$ : при несколько большей растворимости ГМАА в воде продолжительность первой стадии сополимеризации с ним короче. Это связано с различием фракционного состава его сополимера, содержащего меньшую долю водорастворимой фракции, значительно обогащенной (до 97%) амидом, по сравнению с сополимером Ст—АА [126]. Последнее, в свою очередь, может быть объяснено различной реакционной активностью в водной фазе сравниваемых сополимеров.

Получены чистые монодисперсные латексы сополимеров Ст—ГМАА с содержанием последнего 0,09 мас. ч [127].

#### в) Добавление органического растворителя

В [128] изучено влияние метанола на безэмulsionаторную сополимеризацию Ст с ПСК и свойства получаемых на их основе латексов. Метанол выбран ввиду его неограниченной смешиваемости с водой и стиролом и неспособности растворять полимер. Показано, что при добавлении метанола до 60% скорость полимеризации, как и глубина конверсии, существенно возрастают. Время достижения глубокой конверсии увеличивается с повышением  $C_m$  (от 10 до 40%), причем размер частиц возрастает от 0,7 до 1,2 мк ( $C_{ин}=4,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л). При данной концентрации электролитов диаметр частиц снижается с увеличением концентрации инициатора.

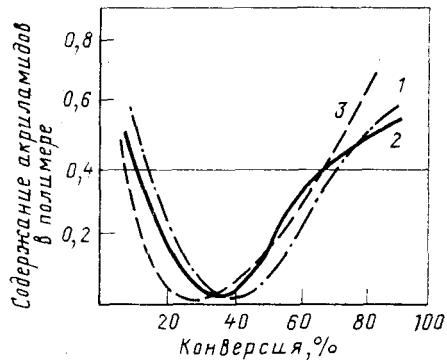
Механизм образования частиц аналогичен полимеризации полярных (значительно растворимых в воде) мономеров (см. с. 403—405). Постоянная скорость сохраняется до достижения 50%-ной конверсии, после чего наблюдается ее увеличение [128], что может быть связано

с гель-эффектом ввиду наличия в крупных частицах более одного радикала.

В [129] допускается другой механизм повышения скорости полимеризации в присутствии метанола, заключающийся во взаимодействии метанола с ПСК, которое доминирует над термическим распадом последнего и сопровождается образованием радикалов  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ . Это приводит к повышению концентрации поверхностных OH-групп при увеличении содержания метанола, что, в свою очередь, может способствовать лиофилизации и повышению устойчивости частиц.

В работе [130] при безэмulsionаторной полимеризации Ст вместо метанола использован ацетон (до 40 об. %). Этот растворитель также

Рис. 18. Изменение состава полимера при безэмulsionаторной полимеризации стирола с акриламидом (1), N-гидрометилакриламидом (2), N,N-диметилакриламидом (3) в присутствии ПСА ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{H}_2\text{O}$ ) при 343 К,  $C_m = 1,25$  моль/л [127]



неограниченно смешивается с водой и мономером, но, в отличие от метанола, способен растворять полимер. Поэтому при введении ацетона свыше 40% латекс не образуется. Особенностью ацетона является увеличение скорости распада инициатора, которая при содержании растворителя в количестве 40 об. % возрастает в 3,5 раза (по сравнению с водой) [130]. Скорость полимеризации Ст увеличивается с увеличением концентрации ацетона от 0 до 40%, а диаметр частиц при этом снижается с 0,5 до 0,17 мк. Последнее наблюдается также при повышении  $C_{ин}$  (ПСК) от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  моль/л, что связывается с увеличением скорости нуклеации частиц. Найдены условия образования высокостойчивых 17%-ных латексов с узкими распределением частиц по размеру ( $d_u = 0,16$  мк) и ММР. При ультрацентрифугировании таких латексов (27 000 об/мин) выпадения осадка не наблюдается; после удаления ацетона устойчивость латексов сохраняется.

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка и внедрение в производство технологии БЭП исключит загрязнение промывных вод и водоемов. Латексы, получаемые этим методом, представляют большой интерес для разнообразных целей.

Основной проблемой при получении таких систем, представляющих собой гидрофобные золи, является их коллоидная устойчивость, которая при традиционной ЭП достигается введением в систему эмульгатора. Для образования коллоидно устойчивого БЭЛ необходимо создание частиц определенной морфологии — модификация их гидрофобного объема поверхностными ковалентно связанными высокогидрофильными группами, ионизованными или (и) обладающими способностью создавать достаточно мощные гидратные слои при взаимодействии с водной фазой. Большее или меньшее значение имеет повышение устойчивости частиц адсорбцией их поверхностью «собственных» дифильных низкомолекулярных олигомеров.

Если модификация поверхности частиц приводит к достаточному снижению межфазной энергии Гиббса, то образуются устойчивые полимерные золи. Практически это достигается при инициировании воднофазной полимеризации гидрофобных мономеров ион-радикалами и(или) при сополимеризации их с ионизирующими или высокогидрофильными сомономерами.

Для безэмulsionаторной (как и для традиционной) эмульсионной полимеризации характерны три стадии: нуклеация, рост частиц и протекание полимеризации в частицах до ее завершения. Основное отличие БЭП от классической ЭП [26—30] заключается в первой стадии — нуклеации. Так как эта стадия всегда начинается с полимеризации в водном растворе и образования дифильных олигомеров, то скорость и механизм нуклеации зависят от растворимости последних в воде и их поведения в реакционной системе: роста цепи и обрыва с другими радикалами с образованием или зародышей частиц (по достижении  $n_{kp}$ ), или водорастворимых олигомерных ПАВ и мицеллоподобных агрегатов, являющихся зоной нуклеации.

При БЭП в очень разбавленных системах — в отсутствие мономерной фазы — возможна гомогенная нуклеация в результате свертывания растущих радикалов «на себя» или обрыва с другими радикалами с достижением  $n_{kp}$  [39, 41]. Оставшийся в водном растворе мономер, ввиду разницы его коэффициентов активности в водной и органической фазах [130], устремляется в зародыши. При истощении им раствора нуклеация прекращается. Предполагается, что стабилизация образовавшихся частиц достигается ковалентно связанными поверхностными ионизированными группами [41]; если она недостаточна, то происходит флокуляция частиц до тех пор, пока не будут достигнуты необходимые для их устойчивости размер и плотность заряда на поверхности [39, 105].

Безэмulsionаторная полимеризация в очень разбавленных системах [39, 41] представляет теоретический интерес, но не моделирует реальный процесс, происходящий в присутствии мономерной фазы: в последнем случае концентрация растворенного в воде мономера поддерживается постоянной до его равновесной абсорбции частицами посредством массопереноса из капель мономера через водный раствор. Преимущественное значение приобретает нуклеация через образование ассоциатов олигомеров, теряющих растворимость в воде при достижении  $n_{kp}$  [105] или характеризующихся мицеллообразующими свойствами [14]; ассоциаты, немедленно солюбилизирующие мономер, превращаются в ПМЧ, в которых осуществляются вторая и третья стадии полимеризации. Период нуклеации, связанный с накоплением водорастворимых олигомеров, возрастает с увеличением их растворимости в воде [53] и уменьшается с увеличением скорости радикалообразования и температуры, способствующих быстрому смещению процесса в частицы [24, 25]. Вторая стадия (рост частиц) может проходить как по классическому механизму [26—30], так и определяться процессом флокуляции, для которой немаловажную роль играет концентрация электролита в системе [103—105]. Первый механизм более характерен для полярных мономеров (ММА, ЭА и т. п.) [41, 48], тогда как второй — для неполярных (стирола). Причину такого различия можно объяснить структурным фактором устойчивости колloidов — большей гидратацией частиц полярных полимеров и, наоборот, большим вкладом сил гидрофобного взаимодействия частиц полистирола [64].

Заключительная стадия процесса в образовавшихся после исчезновения мономерной фазы ПМЧ зависит от их размера и концентрации инициатора. При большом объеме ПМЧ и достаточно высокой кон-

центрации инициатора, когда возможно сосуществование нескольких радикалов в частице, полимеризация ускоряется [41]. В случае размера частиц, характерного для классической ЭП [26—30], при низкой концентрации инициатора и высокой скорости радикалообразования (высокая температура), когда в частицах имеется не более одного радикала, процесс на заключительной стадии протекает с постоянной скоростью с последующим переходом в диффузионную область [48].

Электростатический фактор устойчивости, обусловленный только персульфатным инициированием БЭП, играет важную роль при получении ограниченно устойчивых латексов сравнительно низкой концентрации ( $\sim 10$  мас.%) [13, 103, 105]. При необходимости повышения устойчивости и для получения более концентрированных БЭЛ высокомолекулярных полимеров необходимо привлечение дополнительного — структурного фактора стабилизации, обусловленного гидратацией поверхности частиц. Это достигается различными путями: введением в водную фазу органического растворителя, повышающего растворимость мономера [127—129], использованием инициатора, молекулы которого обладают поверхностно-активными свойствами [58], гидролизом сложноэфирных групп полимера (поли/мет/акрилата) [25, 120]. Однако на практике чаще всего для этой цели применяется сополимеризация с гидрофильными [125, 126] и в особенности ионизирующимися сомономерами [25, 112, 117, 118]. В последнем случае необходимым условием является локализация гидрофильных групп на поверхности частиц. При выборе сомономера, например, мономерной кислоты, важное значение приобретает коэффициент его распределения между мономерной и водной фазами [119], а также подвижность карбоксилсодержащих сегментов макромолекул, обусловливающая возможность их миграции в объеме частиц и локализации на границе с водной фазой [120].

Концентрированные БЭЛ полимеров с достаточно низкими  $T_c$ , характеризующиеся незначительным содержанием олигомеров и электролитов, могут быть использованы в качестве клеев и адгезивов, так как они обладают повышенными гидрофобностью и адгезией к различным подложкам по сравнению с традиционными латексами [7].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Van den Hul H. J., Vanderhoff J. W.//J. Electroanal. Chem. 1972. V. 37. P. 161.
2. Yen S. P. S., Rembaum A.//Polymer Preprints. W. ACS, Philadelphia. 1975. V. 16. N 1. P. 181.
3. Yen S. P. S.//J. Cell. Biol. 1975. V. 64. P. 75.
4. Rembaum A.//Brit. Polym. J. 1978. V. 10. P. 654.
5. Stevens R. W.//Amer. J. Clin. Pathol. 1965. V. 43. P. 490.
6. Ottewill R. H.//Emulsion polymerization/Ed. J. Pirma. N. Y. etc: Acad. press, 1982. P. 1.
7. Yahagihara T.//Progr. Org. Coat. 1983. V. 11. P. 205.
8. Patsiga R. L., Stannet V. T.//J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 6. P. 801.
9. Елисеева В. И., Зурабян К. М., Зайдес А. Л.//Докл. АН СССР. 1965. Т. 162. С. 1085.
10. Matsumoto T., Oshi A.//Kobunshi kagaku. 1965. V. 22. P. 481.
11. Kotera A., Furusawa K., Takeada I.//Kolloid-Z. Z. Polym. 1970. B. 239. S. 670.
12. Kotera A., Furusawa K., Kubo K.//Ibid. 1970. B. 240. S. 837.
13. Goodwin J. W., Hearn J., Ho C. C. et al. // Brit. Polym. J. 1973. V. 5. P. 347.
14. Chung-Li Y., Goodwin J. W., Ottewill R. H.//Progr. Coll. Polym. Sci. 1976. V. 60. P. 163.
15. Hearn J. H., Ottewill R. H., Shaw J. N.//Brit. Polym. J. 1970. V. 2. P. 116.
16. Ottewill R. H., Shaw J. N.//Kolloid-Z. Z. Polym. 1962. B. 218. S. 34.
17. Juang M. D., Krieger I. M.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. N 9. P. 2089.
18. Елисеева В. И., Назарова И. В., Таубман А. Б.//Докл. АН СССР. 1967. Т. 175. С. 1082.
19. Елисеева В. И., Козлов Л. Н., Дрезельс С. С.//Там же. 1969. Т. 186. С. 128.

20. Hammond G. S., Neuman R. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 1501.  
 21. Sacoto K., Okaya T.//J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. P. 1725.  
 22. Goodwin J. W., Ottewill R. H., Pelton R.//Colloid Polym. Sci. 1979. V. 257. N 1. P. 61.  
 23. Cheska G. W.//J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. P. 427.  
 24. Matsumoto T., Okubo M., Onoe S.//Kobunshi Ronbunshu. 1975. V. 32. N 4. P. 229.  
 25. Matsumoto T., Okubo M., Onoe S.//Ibid. 1975. V. 32. N 9. P. 522.  
 26. Юрженко А. И., Колечкова М. Н.//Докл. АН ССР. 1945. Т. 47. С. 354.  
 27. Smith W. V., Ewart R. H.//J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 592.  
 28. Harkins W. D.//Ibid. 1945. V. 13. P. 381.  
 29. Gardon G. L.//J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. N 3. P. 655.  
 30. Gardon G. L.//Ibid. A-1. 1971. V. 9. N 10. P. 2763.  
 31. Медведев С. С. Кинетика и механизм образования макромолекул. М.: Наука, 1968. С. 5.  
 32. Priest W. J.//J. Phys. Chem. 1952. V. 56. N 9. P. 1077.  
 33. Alexander A. E.//J. Oil. Coll. Chem. Assoc. 1962. V. 45. P. 12.  
 34. Alexander A. E.//Ibid. 1966. V. 49. P. 187.  
 35. Van der Hoff B. M. E.//Adv. Chem. Ser. 1962. N 34. P. 16.  
 36. Napper D. H., Parks A. G.//J. Polym. Sci. 1962. V. 61. N 171. P. 113.  
 37. Fitch R. M.//J. Paint. Techn. Eng. 1965. V. 37. P. 32.  
 38. Litt M., Patsiga R., Stannet V.//J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. N 12. P. 3607.  
 39. Fitch R. M.//Brit. Polym. J. 1973. V. 5. P. 467.  
 40. Дерягин Б. В., Ландау Л. Д.//Журн. эксперим. и теор. физики. 1945. Т. 15. С. 663.  
 41. Arai M., Arai K., Saito S.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. N 11. P. 3655.  
 42. Барретт К. Е. Дж., Томпсон Г. Р. Дисперсионная полимеризация в органических средах/Под ред. К. Е. Дж. Барретта. Л.: Химия, 1979. 338. с.  
 43. Yamazaki S., Fukuda N., Hamashima M.//Kobunshi Ronbunshu. 1969. V. 25. N 4. P. 203.  
 44. Hansen F. K., Ugelstad J.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. N 8. P. 1953.  
 45. Богданова С. В., Соловьев Ю. В., Елисеева В. И. и др.//Коллоид. журн. 1985. Т. 47. С. 781.  
 46. Аллен П. В.//Методы исследования полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 27.  
 47. Соловьев Ю. В., Зубков А. В.//Тр. Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 193.  
 48. Асламазова Т. Р., Борейко Л. В., Елисеева В. И.//Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29А. № 6. С. 434.  
 49. Асламазова Т. Р., Елисеева В. И.//Коллоид. журн. 1989. Т. 51. № 3. С. 543.  
 50. Yamazaki S.//J. Nat. Chem. Lab. Ind. 1979. V. 74. P. 263.  
 51. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976. С. 192.  
 52. Елисеева В. И., Назарова И. В.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1967. Т. 12. С. 587.  
 53. Eliseeva V. I.//Berichte vom VI Intern. Kongress für grenzflächenaktive Stoffe. Zürich, 1972. S. 361.  
 54. Eliseeva V. I., Kozlov L. V., Dresels S. S.//V Intern Congress of Surface Active Substances. Barselona, 1968. P. 243.  
 55. Yuang M. D., Krieger I. M.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. N 8. P. 2080.  
 56. Ono H., Saeki H.//Colloid Polym. Sci. 1975. V. 253. N 9. P. 744.  
 57. Ottewill R. H., Shaw J. W.//Discuss Faraday Soc. 1966. V. 42. P. 154.  
 58. Асламазова Т. Р., Елисеева В. И., Тауэр К. и др.//Высокомолекуляр. соединения. А. 1990. Т. 32А. С. 2418.  
 59. Yamazaki S.//Kogaku Gijutsu Kenkyusho Hokokyo. 1980. V. 75. P. 341.  
 60. Бакаева Т. В., Елисеева В. И., Зубов П. И.//Высокомолекуляр. соединения. 1966. Т. 8А. С. 1073.  
 61. Елисеева В. И., Бакаева Т. В.//Там же. 1968. Т. 11А. С. 2168.  
 62. Ono H.//Kolloid-Z. Z. Polym. 1975. В. 253. S. 538.  
 63. Елисеева В. И.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1989. Т. 34. С. 85.  
 64. Елисеева В. И., Асламазова Т. Р., Рабинович Я. И.//Коллоид. журн. 1991. Т. 53. С. 21. 69.  
 65. Рабинович Я. И., Чураев Н. В.//Там же. 1984. Т. 46. С. 69.  
 66. Pashley R. M., McQuiggan P. M., Ninham B. W. et al.//Science. 1985. V. 224. N 4718. P. 1088.  
 67. Рабинович Я. И., Дерягин Б. В.//Коллоид. журн. 1987. Т. 49. С. 682.  
 68. Потанин А. А., Урьев Н. Б., Муллер В. М.//Там же. 1988. Т. 50. С. 493.  
 69. Israelachvili J. H., Pashley R. M.//Nature. 1982. V. 300. P. 441.  
 70. Елисеева В. И., Мамадалиев А., Зубков А. В.//Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. 18А. С. 1141.  
 71. Елисеева В. И., Петрова С. А.//Там же. 1970. Т. 12А. С. 1621.  
 72. Андор И. А., Древени И.//Acta Phys. Chem. 1978. V. 24. P. 491.  
 73. Arai M., Arai K., Saito S.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. N 9. P. 2813.  
 74. Stockmayer W. H.//J. Polym. Sci. 1962. V. 61. P. 314.

75. Arai K., Arai M., Iwasaki S. et al./J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. N 5. P. 1205.
76. Arai M., Arai K., Saito S./Ibid. 1982. V. 20. N 4. P. 1022.
77. Андор И. А., Древени И./Acta Phys. Chem. 1984. V. 30. P. 175.
78. Yamaguchi T., Ono T., Ito H./Angew. Makromol. Chem. 1973. B. 32. S. 177.
79. Yamaguchi T., Ono T., Saito S./Chem. and Ind. 1974. P. 783.
80. Yamaguchi T., Ono T., Hasegawa H./Ibid. 1975. P. 749.
81. Yamaguchi T., Tanaka H. et al./Angew. Makromol. Chem. 1974. S. 619.
82. Itabashi O., Yamaguchi T. et al./Kobunshi Ronbunshu. 1975. V. 32. N 2. P. 120.
83. Yamaguchi T., Tanaka H., Ono T. et al./Ibid. 1975. V. 32. N 3. P. 126.
84. Yamaguchi T., Ono T., Saito Y. et al./Angew. Makromol. Chem. 1976. B. 53. S. 65.
85. Konno M., Shimizu K., Arai K. et al./J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1987. V. 25. N 1. P. 223.
86. Morton H., Kaizerman S., Altier M./J. Colloid Sci. 1959. V. 9. P. 300.
87. Konno M., Takasu S., Arai K. et al./J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. N 11. P. 3252.
88. Бондаренко С. В., Дрягилева Р. И., Таразевич Ю. И. и др./Высокомолекуляр. соединения. 1989. Т. 31А. С. 990.
89. Сорокин А. Я., Корнева Т. Д. и др./Пласт. массы. 1976. № 1. С. 17.
90. Иванчев С. С., Павлюченко В. Н. Химия органических пероксидов. Волгоград: Изд-во политех. ин-та, 1982. С. 115.
91. Ivanchev S. S., Pavlyuchenko V. N./Acta Polym. 1980. V. 1332. N 7. P. 407.
92. Павлюченко В. Н., Иванчев С. С., Бырдина Н. А. и др./Докл. АН СССР. 1981. Т. 253. С. 641.
93. Павлюченко В. Н., Иванчев С. С./Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 715.
94. Павлюченко В. Н. // Реакции в полимерных системах. Л.: Химия, 1987. С. 83.
95. Тауэр К./Тр. Междунар. микросимпозиума «Радикальная полимеризация». Берлин, 1988. С. 11.
96. Dicke H. R., Heitz W. // Colloid. Polym. Sci. 1982. V. 260. P. 3.
97. Багдасарьян X. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. С. 51.
98. Roff W. J./Handbook of Common Polymer. L.: Acad. Press, 1971. P. 76.
99. Bevington J. C./Macromol. Chem. 1959. V. 39. P. 15.
100. Matsumoto T., Okubo M./Kobunshi kagaku. 1965. V. 22. P. 172.
101. Muroi S./Ibid. 1969. V. 26. P. 416.
102. Matsumoto T., Okudo M. // Kobunshi Ronbunchu. 1974. V. 31. N 3. P. 112.
103. Distler D., Kanig G./Coll. Polym. Sci. 1978. V. 256. N 11. P. 1052.
104. Goodall A. R., Wilkinson M. C., Hearn J./J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. № 9. P. 2193.
105. Munro D., Goodall A. R., Wilkinson M. C. et al./J. Coll. Inter. Sci. 1979. V. 68. N 1. P. 1.
106. Goodwin J. W., Ottewill R. H., Pelton R. et al./Brit. Polym. J. 1978. V. 11. P. 174.
107. Fuchs O. Z./Z. Phys. 1934. B. 89. S. 736.
108. Abramson H. A. // Electrophoresis of Proteins/Ed. E. K. Hafner. N. Y.: ACS, 1964.
109. Дерягин Б. В., Ландau Л. Д. // Журн. теор. физ. 1945. Т. 15. С. 663.
110. Verley E. J. W., Overbeek J. Th. G. Theory of the Stability of hydrophobic Colloids. Amsterdam: Elsevier, 1948. 205 p.
111. Goodwin J. W., Hearn J., Ho C. C./Coll. Polym. Sci. 1974. V. 252. N 6. P. 464.
112. Van der Hul H. J., Vanderhoff J. W./Brit. Polym. J. 1970. V. 2. P. 121.
113. Cheska G. W./J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. P. 427.
114. Muroi S., Noroi K., Ishikawa T./J. Appl. Polym. Sci. 1967. V. 11. P. 2333.
115. Vanderhoff J. W./Polymer. Preprints. W.: ACS, Philadelphia. 1975. V. 16. N 1. P. 155.
116. Vijaendran B. R./J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. P. 893.
117. Fauler W. F. Vinyl Polymerization/Ed. G. P. Ham. N. Y.: Wiley, 1969. P. 151.
118. Cheska G. W./J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. P. 2493.
119. Cheska G. W./Polymer Preprints. W.: ACS, Philadelphia. 1975. V. 16. N 1. P. 161.
120. Matsumoto T., Shimada M./Kobunshi kagaku. 1965. V. 22. P. 172.
121. Okudo M., Xu D. H., Kanaiida K. // Colloid. Polym. Sci. 1987. V. 265. N 3. P. 246.
122. Sakota K., Okaya T./J. Appl. Polym. Sci. 1976 V. 20. P. 1975.
123. Sakota K., Okaya T./Ibid. 1977. V. 21. P. 1035.
124. Sakota K., Okaya T./Ibid. 1976. V. 20. P. 1735.
125. Sakota K., Okaya T./Ibid. 1977. V. 21. P. 1025.
126. Ohtsuka Y., Kawaguchi H., Sugi Y./Ibid. 1981. V. 26. N 5. P. 1637.
127. Kawaguchi H., Sugi Y., Ohtsuka Y./Ibid. 1981. V. 26. N 5. P. 1649.
128. Homola A. M., Inoe M., Robertson A. A./Ibid. 1978. V. 19. P. 3077.
129. Laaksonen J., Nurmi K., Stenius P. et al./Kemia-Kemi. 1978. V. 5. P. 143.
130. Okubo M., Yamada A., Shiba S. et al./J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 26. P. 1675.
131. Dunn A. S., Taylor P. A./Makromol. Chem. 1965. B. 83. S. 207.