

Особенности гетерофазной полимеризации стирола при образовании поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз

Н.И.Прокопов, И.А.Грицкова

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова
117571 Москва, просп. Вернадского, 86, факс (095)434–8711*

Обобщены сведения по гетерофазной полимеризации стирола в условиях образования поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз мономер–вода. Предложен принципиально новый подход, суть которого заключается в получении эмульсии мономера в условиях синтеза эмульгатора на границе мономер–вода и одновременном инициировании полимеризации в межфазном слое. Получение поверхностно-активных веществ на границе раздела позволяет эффективно регулировать дисперсность и устойчивость образующихся эмульсий. Изменяя природу кислоты и металла-противоиона, используемых при синтезе поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз, можно варьировать межфазное натяжение, воздействовать на микроэмulsionирование, дробление мономера и формирование структуры межфазных адсорбционных слоев. Механизм формирования полимерно-мономерных частиц, их диаметр и распределение по размерам существенно зависят от растворимости образующихся поверхностно-активных веществ в воде.

Библиография — 47 ссылок.

Оглавление

I. Введение	890
II. Поверхностные свойства калиевых солей карбоновых кислот и состав эмульсий стирола, получаемых при образовании поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз	891
III. Объемные свойства малорастворимых и практически нерастворимых в воде солей карбоновых кислот и состав эмульсий стирола, получаемых при образовании поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз	893
IV. Синтез полистирольных суспензий с узким распределением частиц по размерам в условиях образования поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз	894
V. Заключение	899

I. Введение

На протяжении нескольких десятилетий предположения исследователей о составе эмульсий мономеров и схеме протекания эмульсионной полимеризации строились на представлениях Харкинса–Юрженко, которые также были взяты за основу и в единственной существовавшей количественной теории Смита–Эварта.^{1–4} Однако из-за многочисленных отклонений экспериментальных данных от теоретических предсказаний потребовался поиск новых подходов к описанию процесса. Такие отклонения были обнаружены даже при исследовании инициированной персульфатом калия полимеризации стирола в присутствии ионогенного эмульгатора — реакции, на которой изначально и основывалась теория Смита–Эварта. Проблема описания эмульсионной полиме-

ризации стала особенно актуальной после появления исследований, результаты которых не укладывались в рамки существующих теорий. Так, было обнаружено протекание квазиспонтанного микроэмulsionирования мономера на границе раздела фаз;^{5,6} получены полистирольные микросферы с узким распределением частиц по размерам в отсутствие поверхностно-активных веществ (ПАВ);^{7,8} установлена определяющая роль состава эмульсии мономера в механизме образования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) и его влияние на распределение частиц по размерам.^{9–14}

Подробное изучение исходных эмульсий мономеров различной природы — стирола, метилметакрилата, хлоропрена, изопрена, смесей полярных и неполярных мономеров (например, стирола и метакриловой кислоты) — показало,^{15–19} что состав эмульсии и ее дисперсность поддаются регулированию. Например, в присутствии нерастворимых в воде ПАВ, при добавлении ПАВ в мономерную фазу эмульсии или в другую фазу образуются эмульсии, состоящие преимущественно из микрокапель мономера. В то же время эмульсии, полученные в присутствии нерастворимого в мономере алкилсульфоната натрия, состоят из мицелл эмульгатора и макрокапель мономера. Таким образом, способ получения исходной эмульсии мономера (или мономеров) может предопределять диаметр частиц полимерной суспензии и их распределение по размерам.

Н.И.Прокопов. Доктор химических наук, профессор кафедры синтеза полимеров МГАТХТ. Телефон: (095)434–8644;
e-mail: fun-latex@mtu-net.ru

И.А.Грицкова. Доктор химических наук, профессор той же кафедры того же института. Телефон: (095)247–0443.
Область научных интересов авторов: гетерофазная полимеризация.

Дата поступления 26 марта 2001 г.

Для регулирования состава эмульсии было предложено проводить гетерофазную полимеризацию мономеров в условиях одновременного синтеза ПАВ на границе раздела фаз. Этот способ полимеризации существенно отличается от общепринятого,^{20–26} что проявляется уже при получении исходной эмульсии мономера.

Традиционно мономер и водный раствор эмульгатора перемешивают при скорости вращения мешалки 600–800 об·мин⁻¹ до получения однородной эмульсии. Размеры капель мономера в эмульсии зависят от скорости перемешивания, межфазного натяжения ($\sigma_{1,2}$) и температуры. Размер капель мономера и природа ПАВ влияют на устойчивость эмульсии. В межфазном адсорбционном слое (МАС) действуют различные факторы устойчивости. Концентрация поверхностно-активного вещества в МАС определяется его способностью адсорбироваться на поверхности капель. Поскольку концентрация ПАВ обычно выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ), принято считать, что исходная эмульсия состоит из мицелл ПАВ, солюбилизирующих мономер, и макрокапель мономера.

Когда полимеризацию проводят в условиях синтеза ПАВ на границе раздела фаз, способ получения исходной эмульсии является принципиально иным. В этом случае происходит предварительное растворение длинноцепочечной карбоновой кислоты в фазе мономера, а щелочи — в водной фазе, что позволяет получать высокодисперсную эмульсию мономера, благодаря сильному понижению межфазного натяжения вследствие значительно более высокой концентрации в межфазном слое эмульгатора, образующегося в результате реакции нейтрализации. При этом межфазное натяжение снижается значительно сильнее, чем при адсорбции того же эмульгатора из водной фазы на поверхности капель при получении эмульсии традиционным способом (<1 и ~10 мН·м⁻¹ соответственно).

Дисперсность образующейся эмульсии не может не зависеть и от природы синтезируемого на границе раздела фаз эмульгатора. Например, если эмульгатор растворим и в мономере, и в воде, то происходят его массоперенос через границу раздела фаз в соответствии с коэффициентом распределения, нарушение устойчивости межфазной границы, дробление и микроэмульгирование мономера. В этом случае образующаяся эмульсия кроме капель содержит микрокапли мономера, а также мицеллы эмульгатора, если содержание эмульгатора в водной фазе больше необходимого для стабилизации капель и микрокапель мономера.

Состав эмульсии мономера определяет механизм формирования ПМЧ и распределение их по диаметрам. При образовании ПМЧ из мицелл эмульгатора и микрокапель мономера полимерная суспензия включает частицы разной величины (диаметром от 0.06 до 0.4 мкм) и характеризуется их широким распределением по размерам.

Полимеризация эмульсии, состоящей из микрокапель мономера, приводит, в зависимости от строения синтезируемого на границе раздела фаз эмульгатора и его поверхностно-активных свойств, к образованию полимерной суспензии со средним диаметром частиц от 0.08 до 0.7 мкм.

Распределение частиц по размерам (РЧР) зависит от устойчивости ПМЧ в процессе синтеза. Если на ранних стадиях конверсии мономера возникают факторы, обеспечивающие стабилизацию межфазного адсорбционного слоя, РЧР является узким.

В настоящем обзоре описаны новые подходы к регулированию состава эмульсий мономеров, которые позволяют получать полимерные суспензии с частицами различного диаметра и узким РЧР.

II. Поверхностные свойства калиевых солей карбоновых кислот и состав эмульсий стирола, получаемых при образовании поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз

В качестве объектов исследования в работах^{20–26} были выбраны соли олеиновой кислоты, соли предельных жирных кислот с длиной углеводородной цепи C₁₁–C₂₅, а также калиевое мыло диспропорционированной канифоли.

В гомологическом ряду от лауриновой до церотиновой кислоты межфазное натяжение $\sigma_{1,2}$ на границе стирол–вода уменьшается от 42.2 до 30.8 мН·м⁻¹. Величины межфазного натяжения для всех кислот не зависят от времени существования поверхности, т.е. адсорбция кислоты не лимитирует процесс образования ПАВ. В то же время межфазное натяжение резко уменьшается при возрастании концентрации щелочи, достигая ~1 мН·м⁻¹ при содержании щелочи в воде 10⁻² мас.%.

На рис. 1 приведены данные о кинетике нейтрализации олеиновой кислоты гидроксидом калия на границе раздела фаз стирол–вода при температуре 20°C. Данные получены методом гравиметрии (кривая 1) и рефрактометрическим методом (кривая 2). Видно, что нейтрализация завершается практически полностью за несколько минут. Концентрация олеата калия в воде через 5–10 мин становится равной ~4 мас.%.

Существенные различия межфазного натяжения на границе между стирольными растворами лауриновой кислоты разной концентрации и водным раствором щелочи при синтезе лаурата калия на этой границе и при адсорбции того же эмульгатора из водной фазы иллюстрирует рис. 2. При получении лаурата калия на границе раздела фаз межфазное натяжение составляет менее 1 мН·м⁻¹, тогда как на границе раздела водного раствора лаурата калия, с одной стороны, и стирола, с другой, $\sigma_{1,2} = 8$ мН·м⁻¹.

По изотермам межфазного натяжения были рассчитаны величины предельной адсорбции (Γ_{\max}), площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое (S_{\min}), и поверхностная активность ПАВ (G) (табл. 1). Видно, что при образовании эмульгаторов на границе раздела фаз величина G заметно возрастает, Γ_{\max} также увеличивается, а S_{\min} уменьшается.

Способ образования эмульсии должен существенно влиять на формирование и свойства межфазных адсорбционных слоев на поверхности капель мономера.^{27–30} Так, при эмульгировании мономера водным раствором эмульгатора межфазный слой образуют адсорбированные из водной фазы молекулы сильно ионизованной соли карбоновой кислоты, а при синтезе эмульгатора на границе раздела фаз этот слой

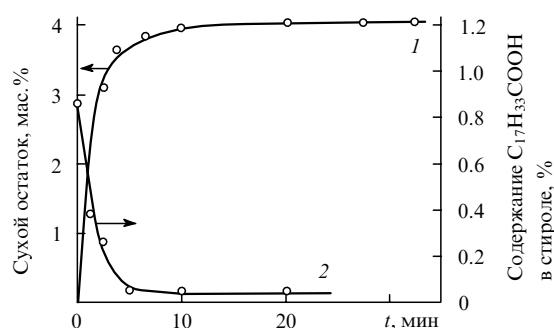


Рис. 1. Зависимость содержания олеата калия в воде (1) и олеиновой кислоты в стироле (2) от продолжительности нейтрализации.

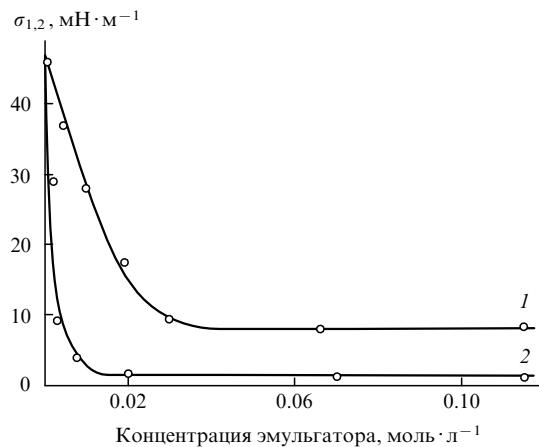


Рис. 2. Зависимость межфазного натяжения на границе раздела фаз водный раствор лаурата калия – стирол (1) и водный раствор гидроксида калия – стирольный раствор лауриновой кислоты (2) от концентрации эмульгатора.

формируется вначале из адсорбированных молекул карбоновой кислоты, а после нейтрализации — из молекул соли.

Неустойчивость поверхности раздела фаз, обусловленная протеканием в граничном слое химической реакции образования эмульгатора и его массопереносом в водную fazу, которые сопровождаются превращением энергии химической реакции непосредственно в поверхностную энергию,^{31–33} приводит к эффективному дроблению капель мономера и его микроэмульгированию, а это сказывается прежде всего на среднем диаметре капель эмульсии мономера. Если эмульсию получают в условиях синтеза лаурата калия и калиевого мыла диспропорционированной канифоли на границе раздела фаз, то средний диаметр капель мономера в ~2 раза меньше, чем при эмульгировании мономера водным раствором ПАВ (10 и 20 мкм соответственно).

Изучение микроэмульгирования мономера в статических условиях показало,²⁰ что интенсивность этого процесса зависит от способа получения эмульсий. В эмульсии стирола, полученной в условиях образования эмульгатора на межфазной границе, объем слоя микроэмulsionии в несколько раз больше, чем на границе стирол–водный раствор эмульгатора.

Таблица 1. Поверхностные свойства эмульгаторов на границе раздела двух faz.

Эмульгатор	Способ введения эмульгатора ^a	$G_{\max} \cdot 10^6$, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2}$	S_{\min} , нм^2	G , $\text{мH} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
Лаурат калия	A	4.0	0.41	18
	B	6.4	0.26	84
Миристат калия	A	3.6	0.45	30
	B	8.4	0.22	67
Пальмитат калия	A	4.8	0.35	44
	B	10.3	0.16	82
Олеат калия	A	4.0	0.41	27
	B	6.4	0.26	135
Бегеноат калия	A	2.0	0.81	4
	B	13.4	0.12	21
Церотат калия	A	2.9	0.58	12
	B	9.6	0.18	33

^a А — эмульгатор вводится в водную fazу, В — эмульгатор образуется на границе раздела faz.

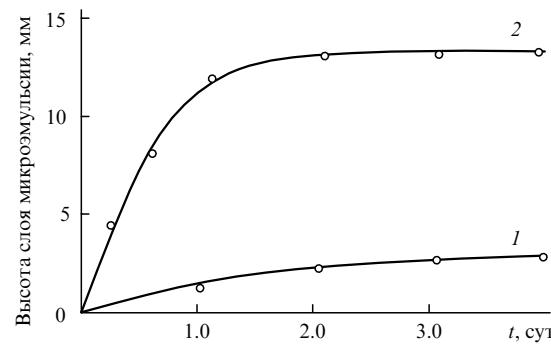


Рис. 3. Изменение высоты слоя микроэмulsionии в статических условиях на границах стирол–водный раствор канифолового мыла (1) и стирольный раствор канифоли–эквимолярный водный раствор KOH (2). Концентрация эмульгатора $1.1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹, 25°C.

тора. Это отчетливо видно на примере получения эмульсий стирола указанными методами в присутствии канифолового мыла (рис. 3). Большой объем микроэмulsionии способствует повышению устойчивости эмульсий. Например, эмульсии стирола, полученные при образовании ионогенных ПАВ на границе раздела faz, в 5–10 раз устойчивее эмульсий, которые формируются при эмульгировании мономера водным раствором эмульгатора.

Для изучения состава эмульсий стирола разработаны методики, в которых используют малоугловую рентгенографию и электронную микроскопию систем жидкость–жидкость. Эти методики позволили исследовать дисперсность систем жидкость–жидкость без отверждения мономерной fazы.^{34,35}

Рентгеноструктурное и электронно-микроскопическое исследования^{22,23} эмульсий стирола, полученных при синтезе калиевых солей карбоновых кислот на границе раздела faz, показали, что они содержат частицы разного размера — макрокапли мономера размером не более 10 мкм, микрокапли мономера диаметром 0.03–0.04 мкм и мицеллы эмульгатора размером 0.003–0.005 мкм. При этом концентрация ПАВ в расчете на водную fazу составляет 2–5 мас.%, что в 50–100 раз выше ККМ.

Если концентрацию образующегося на границе раздела faz эмульгатора уменьшить до уровня, достаточного только для стабилизации макрокапель мономера, то содержание ПАВ в водной fazе будет ниже ККМ, и тогда образование мицелл эмульгатора станет невозможным. В этом случае эмульсия будет состоять преимущественно из макрокапель мономера. Такая ситуация была реализована при получении эмульсий стирола в условиях синтеза калиевых солей карбоновых кислот на границе раздела faz. Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что концентрация эмульгатора, отвечающая минимальным значениям $\sigma_{1,2}$ в водной fazе, в несколько раз ниже той, которая соответствует полной нейтрализации кислоты. Это означает, что часть ПАВ расходуется на образование адсорбционного слоя на поверхности капель и микрокапель мономера.

Критическая концентрация мицеллообразования эмульгатора в водной fazе достигается только в том случае, если концентрация кислоты в мономерной fazе превышает 0.5 мас.% в расчете на стирол.³⁶ Как и следовало ожидать, липидные соли кислот имеют в водной fazе более низкую концентрацию, чем калиевые.

Так как все синтезированные на границе раздела faz соли растворяются в воде, то наблюдается их интенсивный массоперенос в водную fazу, квазиспонтанное эмульгирование мономера и образование микроэмulsionии в виде достаточно заметного белого пояска.

Таблица 2. Изменение концентрации эмульгатора в процессе нейтрализации кислоты в статических условиях (25°C , общее время реакции 24 ч).

Эмульгатор	Общая концентрация эмульгатора, мас. %	Концентрация эмульгатора в водной фазе при $\sigma_{1,2\text{ min}}$, мас. %
Лаурат калия (ККМ 0.22%)	0.15	0.08
	0.25	0.10
	0.50	0.21
	4.00	1.00
Олеат калия (ККМ 0.04%)	0.15	0.02
	0.25	0.04
	0.50	0.12
	4.00	1.50

В динамических условиях ККМ эмульгатора в водной фазе достигается при концентрации кислот в мономерной фазе > 1 мас. %. Это в 2 раза больше, чем при синтезе ПАВ в статических условиях, что объясняется увеличением поверхности раздела фаз, благодаря перемешиванию, и расходованием эмульгатора на стабилизацию капель и микрокапель мономера.

Таким образом, если концентрация образующегося на границе раздела фаз эмульгатора — калиевых солей карбоновых кислот — составляет 0.5 мас. % в расчете на мономер, то в исходной эмульсии стирола содержится только микрокапли мономера, так как весь остаточный эмульгатор расходуется на их стабилизацию. Это означает, что при инициировании полимеризации в таких эмульсиях полимерно-мономерные частицы будут образовываться из капель мономера и для полимерных суспензий будет характерно узкое распределение частиц по размерам.

III. Объемные свойства малорастворимых и практически нерастворимых в воде солей карбоновых кислот и состав эмульсий стирола, получаемых при образовании поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз

Растворимость литиевых солей карбоновых кислот в воде лишь незначительно превышает ККМ. Так, при 50°C растворимость лаурата, стеарата и олеата лития составляет 0.28, 0.10 и 0.13 мас. %, а ККМ — 0.25–0.30, 0.07 и 0.12 мас. % соответственно.³⁷ Растворимость бариевых, кальциевых и цинковых солей этих же кислот в воде не превышает 0.004–0.008 г на 100 г воды. Соли Li, Ba, Ca и Zn практически не растворяются и в органической фазе, в частности в стироле.³⁷

Анализ изотерм межфазного натяжения показывает, что при образовании на границе раздела фаз стирол–вода миристатов лития, бария, кальция и цинка поверхностное натяжение имеет величину порядка $21\text{--}31\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, в то время как калиевые соли миристиновой кислоты снижают межфазное натяжение практически до нуля (рис. 4).

Нерастворимые в обеих фазах ПАВ обладают значительно более низкой (в 10–20 раз) поверхностной активностью, чем водорастворимый миристат калия (табл. 3). Миристат лития занимает промежуточное положение: его поверхностная активность на границе раздела стирол–вода в 3–6 раз выше активности солей бария, кальция и цинка, но в ~3 раза ниже активности калиевой соли.

Эмульсии, полученные при образовании калиевой соли миристиновой кислоты на границе раздела фаз, в 2–3 раза устойчивее эмульсий, полученных при синтезе солей лития, бария, кальция и цинка (при прочих равных условиях), что

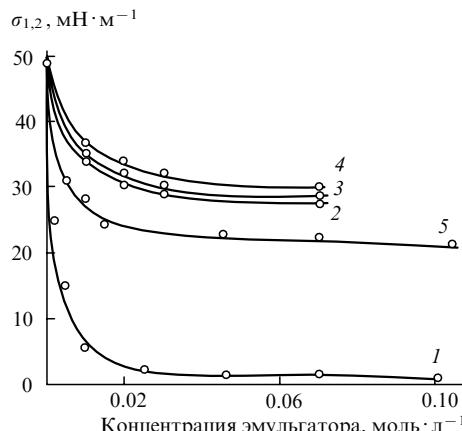


Рис. 4. Зависимость межфазного натяжения на границе раздела стирольный раствор миристиновой кислоты–водный раствор гидроксидов калия (1), бария (2), кальция (3), цинка (4) и лития (5) от концентрации эмульгатора. Время образования капли 20 с, 20°C .

Таблица 3. Поверхностные свойства эмульгаторов на границе раздела фаз стирол–вода.

Эмульгатор	$G, \text{мН}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	$\sigma_{1,2\text{ min}}, \text{мН}\cdot\text{м}^{-1}$
Миристат калия	67.0	< 0.5
Миристат лития	22.5	20.6
Миристат бария	7.3	27.1
Миристат кальция	5.4	28.7
Миристат цинка	3.5	30.2

обусловлено образованием микроэмulsion на поверхности капель мономера.

Методами электронной микроскопии и лазерной автокорреляционной спектроскопии было показано, что при использовании малорастворимых или практически нерастворимых в воде ПАВ — стеаратов лития и бария — эмульсия, образующаяся в процессе их синтеза на границе раздела фаз, состоит из макро- и микрокапель мономера, причем размер последних составляет от 120 до 500 нм, а мицеллы эмульгатора отсутствуют.

В табл. 4 приведены данные о дисперсности эмульсий стирола, полученных в условиях образования различных ПАВ на границе раздела фаз. Эти данные свидетельствуют,

Таблица 4. Размеры частиц эмульсий стирола, полученных в условиях образования ПАВ различной природы на границе раздела фаз (объемное отношение фаз стирол:вода равно 1:2, концентрация ПАВ в водной фазе 0.084 моль·л⁻¹).

ПАВ	Метод определения размера частиц ^a	Размер частиц, ^b нм
Стеарат калия	РМУ	3.5
	»	34
	ЭМ	36
Стеарат лития	ЛАКС	120
	ЭМ	115
Лаурат лития	ЛАКС	210
	ЭМ	200
Стеарат бария	ЛАКС	500
Стеарат цинка	»	490

^a РМУ — малоугловая рентгенография, ЭМ — электронная микроскопия, ЛАКС — лазерная автокорреляционная спектроскопия;

^b Первое число в колонке — размер мицелл ПАВ, все остальные — размеры микрокапель мономеров.

что состав эмульсии стирола существенно зависит от способа ее получения и он значительно более сложен, чем представлялось в классических работах Смита–Эварта, Юрженко и их последователей.^{3,4}

Проведенные исследования показали, что реакция образования ПАВ на границе раздела фаз эффективно влияет на поверхностные явления в межфазных адсорбционных слоях и может служить мощным фактором регулирования дисперсности эмульсий, а следовательно, и механизма формирования частиц.

IV. Синтез полистирольных супензий с узким распределением частиц по размерам в условиях образования поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз

Исследования в области синтеза полимерных дисперсий с заданным диаметром частиц и узким распределением частиц по размерам показали, что такие свойства в основном определяются дисперсным составом исходной эмульсии мономера, временем образования ПМЧ и возникновением в межфазном слое условий, обеспечивающих устойчивость эмульсий.^{38,39} Эти показатели зависят от многих параметров, в первую очередь от выбора условий получения эмульсий и проведения полимеризации.

Дисперсным составом исходной эмульсии мономера, а значит, и механизмом образования ПМЧ, можно легко управлять посредством соответствующего подбора ПАВ и способа их введения в систему (в виде отдельных растворов в воде или в мономере, в виде растворов одновременно в воде и в мономере, концентрация которых определяется растворимостью ПАВ в этих фазах), а также путем синтеза ПАВ на границе раздела фаз.^{14,18,26} Любой из этих способов приводит к образованию эмульсий мономера, степень дисперсности которых различна в силу разной концентрации ПАВ на границе раздела фаз. Соответственно существенно различаются и величины межфазного натяжения.

Время образования ПМЧ — очень важный фактор, в значительной степени определяющий диаметр и распределение частиц по размерам, и на него существенно влияют эффективность инициирования полимеризации и температура процесса.

Наконец, устойчивость ПМЧ в процессе полимеризации обеспечивается наличием действующих в межфазных адсорбционных слоях факторов стабильности ПМЧ (электростатического, структурно-механического или обоих сразу). Эти факторы также влияют на диаметр частиц и их распределение по размерам.

Длительность стадии формирования ПМЧ может составлять от нескольких минут до нескольких часов, она в значительной степени зависит от дисперсного состава эмульсии и эффективности инициирования. На этой стадии может происходить коалесценция частиц из-за их неустойчивости и образование коагулюма. Такое явление наблюдалось, например, при супензионной полимеризации стирола в присутствии в качестве стабилизаторов поливинилового спирта, крахмала, желатина. Именно на стадии образования ПМЧ можно регулировать диаметр частиц полимерной супензии, воздействуя тем или иным способом на процесс их коалесценции. Этот процесс чрезвычайно сложен. Чтобы исключить образование коагулюма, в систему добавляют ПАВ, которое, в свою очередь, может способствовать возникновению новых ПМЧ и значительному расширению распределения частиц по размерам.

Иначе протекает эта стадия при полимеризации стирола в присутствии нерастворимых в воде и несовместимых с образующимся полимером кремнийорганических ПАВ.^{40,41} В этом случае прочный межфазный слой на поверхности

ПМЧ, состоящий из вытесненного полимером ПАВ и самого полимера, формируется при невысоких конверсиях мономера. Диаметр частиц полимерной супензии регулируют, изменения природу ПАВ и температуру.

Проведение полимеризации стирола в условиях образования ПАВ на границе раздела фаз обеспечивает, с одной стороны, возможность реализации либо эмульсионного, либо супензионного механизма с образованием полимерных супензий, диаметр частиц в которых различается на порядок, а с другой стороны, — устойчивость этих супензий благодаря более высокой концентрации ПАВ в межфазном слое, чем при адсорбции ПАВ на поверхности ПМЧ из водной фазы. Это позволяет осуществлять полимеризацию при более низких концентрациях ПАВ и получать более устойчивые при хранении и модификации (например, белками) полимерные супензии.

Морфология частиц, получаемых в условиях синтеза ПАВ на границе раздела фаз, должна быть существенно иной, чем при получении их обычным способом.

При получении эмульсии в обычных условиях межфазный адсорбционный слой формируется путем адсорбции эмульгатора из водной фазы вначале на каплях мономера, а затем и на ПМЧ. При проведении полимеризации в условиях образования эмульгатора на границе раздела фаз исходной эмульсии мономера как таковой не существует. В этом случае одновременно с интенсивным дроблением (микроэмulsionированием) капель мономера происходит инициирование полимеризации, и образующиеся микрокапли, захватывая радикалы, превращаются в ПМЧ. Параллельно формируются МАС из растворенных в мономере молекул кислоты, образующихся из них в результате нейтрализации молекул соли и молекул полимера (полимеризация протекает в зоне адсорбционных слоев ПМЧ). Предварительное растворение кислоты в мономере обеспечивает оптимальную ориентацию молекул кислоты и соли в межфазном слое, что способствует возникновению электростатического фактора стабилизации. Из-за высокой концентрации полимера в межфазном слое вязкость МАС значительно возрастает, и начинает действовать также структурно-механический фактор стабилизации.

При синтезе на границе раздела фаз нерастворимых в воде ПАВ должны образовываться частицы, имеющие структуру «ядро – оболочка». Образование таких частиц определяет кинетические особенности полимеризации. Уже на ранних стадиях процесса ПМЧ становятся как бы микрореакторами, в которых протекает полимеризация с участием содержащихся в них мономера и радикалов. В этом случае скорость полимеризации и диаметр ПМЧ не должны зависеть от концентрации инициатора, а увеличение концентрации ПАВ будет приводить к возрастанию молекулярной массы полимера из-за уменьшения (вследствие диффузионных затруднений) концентрации радикалов, попадающих в ПМЧ на начальной стадии процесса.

Таким образом, при полимеризации мономеров в условиях образования ПАВ на границе раздела фаз можно получать полимерные супензии, отличающиеся не только диаметром частиц и их распределением по размерам, но и морфологией частиц. Например, при синтезе растворимых в воде натриевых и калиевых солей карбоновых кислот должны образовываться полимерные супензии с широким распределением частиц по размерам, поскольку исходная эмульсия содержит микрокапли мономера и мицеллы эмульгатора, из которых формируются ПМЧ.

Получить полимерные супензии с узким распределением частиц по размерам при полимеризации в условиях синтеза на границе раздела фаз водорастворимых ПАВ оказалось возможным лишь при таких концентрациях мономера (объемном соотношении фаз) и ПАВ, при которых образующаяся ПАВ расходуется только на стабилизацию микрока-

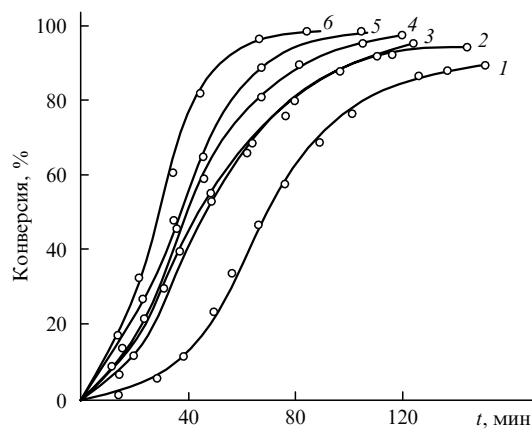


Рис. 5. Зависимость выхода полимера от времени полимеризации стирола в присутствии эмульгаторов.

Эмульгатор: 1 — лаурат калия, 2 — миристат калия, 3 — пальмитат калия, 4 — стеарат калия, 5 — церотат калия, 6 — бегеноат калия. Температура полимеризации 50°C, объемное отношение фаз мономер : вода = 1 : 2, концентрация инициатора (динитрила азоизомасляной кислоты) в стироле $5 \cdot 10^{-2}$ моль · л⁻¹, концентрация эмульгатора в водной фазе $8.4 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹.

пель мономера и образовавшихся из них ПМЧ, т.е при практическом отсутствии в водной фазе мицелл ПАВ.

Сказанное иллюстрируют экспериментальные данные. Так, на рис. 5 представлены кинетические кривые эмульсионной полимеризации стирола в условиях образования калиевых солей карбоновых кислот на границе раздела фаз. В этих опытах были использованы кислоты жирного ряда с алкильными заместителями от C₁₁ (лауриновая кислота) до C₂₅ (бегеновая кислота), полимеризацию проводили в одинаковых условиях. Видно, что полимеризация протекает без индукционного периода, который мог бы соответствовать стадии образования полимерно-мономерных частиц, и высокая скорость процесса сохраняется практически до полного превращения мономера. При этом реакционная система устойчива и конечная полимерная супензия не содержит коагулума. Устойчивость частиц супензии в значительной степени обеспечивается действием в межфазном слое электростатического фактора стабилизации, о чем свидетельствует высокий ξ -потенциал частиц (табл. 5).

Из представленных в табл. 5 данных следует, что скорость полимеризации w_p немного возрастает по мере роста длины алкильного радикала ПАВ, что обусловлено незначительным изменением числа образующихся ПМЧ.

Таблица 5. Свойства полимеров и полимерных супензий, полученных при полимеризации стирола в условиях образования калиевых солей жирных кислот на границе раздела фаз.

ПАВ	w_p , % · мин ⁻¹	ММ · 10 ⁻⁶	d , нм	n	ξ -Потенциал, мВ
Лаурат калия	0.68	2.3	102	1.19	-52
Миристат калия	0.73	3.3	93	1.22	-47
Пальмитат калия	0.83	3.6	90	1.20	-49
Стеарат калия	0.88	4.0	80	1.20	-50
Церотат калия	0.92	4.2	76	1.07	-46
Бегеноат калия	0.94	4.2	70	1.07	-45

Примечание. Здесь и в других таблицах: ММ — средневязкостная молекулярная масса, d — средний диаметр частиц, n — коэффициент полидисперсности.

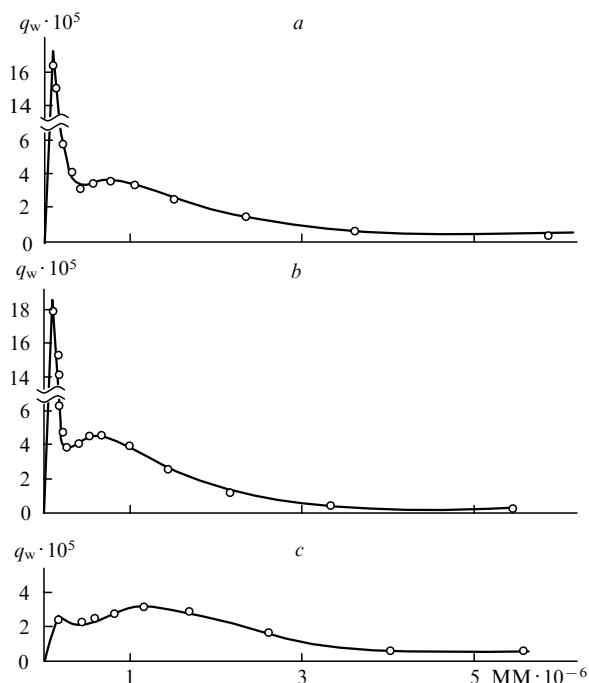


Рис. 6. Молекулярно-массовое распределение (q_w) полистирола, полученного полимеризацией мономера в условиях образования лаурата калия на границе раздела фаз при степенях превращения, %: a — 1, b — 5, c — 90.

Молекулярная масса (ММ), составляющая $(2.5-4.2) \cdot 10^6$, и молекулярно-массовое распределение полимеров соответствуют известным литературным данным об эмульсионной полимеризации стирола, инициированной маслорастворимым инициатором — динитрилом азоизомасляной кислоты³⁹ (рис. 6). При низких степенях превращения мономеров (1 и 5%) на кривых ММР имеются два пика — низкомолекулярный ($MM \approx 100\,000$) и высокомолекулярный ($MM > 1\,000\,000$). При возрастании конверсии мономера до 90% низкомолекулярный пик значительно уменьшается или даже исчезает. Наличие низкомолекулярного пика объясняется протеканием полимеризации в объеме ПМЧ и в мицеллах эмульгатора.^{13,39}

Как отмечалось выше, увеличение длины алкильного радикала сопровождается уменьшением растворимости солей в водной фазе. Если лаурат, миристат, пальмитат и стеарат калия растворяются в воде достаточно хорошо (30–70 мас.%), то растворимость церотата и бегеноата калия значительно меньше (3–5 мас.%).²⁴ Это должно скаживаться на механизме образования ПМЧ. В первом случае формирование частиц происходит по смешанному механизму — как из мицелл ПАВ, солюбилизовавших мономер, так и из микрокапель мономера. Во втором случае частицы формируются преимущественно из микрокапель мономера. Действительно, полимерные супензии, формирующиеся в условиях синтеза на границе раздела фаз лаурата калия, характеризуются очень широким распределением частиц по размерам, а супензии, полученные в условиях образования бегеноата калия, практически монодисперсны (рис. 7).

Если на границе раздела фаз образуется плохо растворимый в воде эмульгатор (например, литиевые соли карбоновых кислот), то исходная эмульсия стирола, как было показано ранее, содержит только микрокапли мономера, а весь эмульгатор расходуется на их стабилизацию.

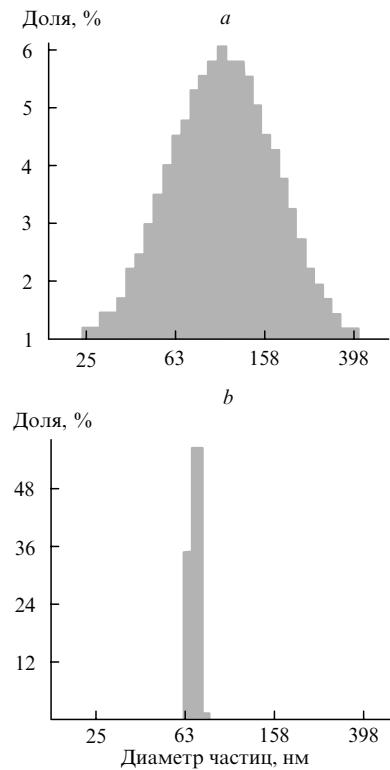


Рис. 7. Распределение по размерам частиц полистирольной супензии, полученной при образовании на границе раздела фаз лаурата калия (a) и бегеноата калия (b).

Полимеризация стирола в условиях синтеза на границе раздела фаз литиевых солей карбоновых кислот отличается некоторыми особенностями (рис. 8), которые обусловлены, в первую очередь, их более низкой, по сравнению с калиевыми солями, растворимостью в воде. Так, растворимость литиевой соли миристиновой кислоты в воде не превышает 0.28 мас.%, и она проявляет меньшую поверхностную активность. Поэтому при полимеризации стирола в условиях синтеза на границе раздела фаз литиевых солей жирных кислот средний диаметр частиц полимерных супензий в 1.5–3 раза выше, чем в условиях синтеза калиевых солей, при прочих равных условиях (табл. 6). Распределение частиц по размерам в «литиевых» супензиях является достаточно узким, так как весь эмульгатор расходуется на формирование межфазного адсорбционного слоя капель, микрокапель и образующихся из них полимерно-мономерных частиц.

Таблица 6. Характеристики частиц полимерных супензий, полученных при проведении полимеризации стирола в условиях образования ионогенных ПАВ на границе раздела фаз (температура 70°C, соотношение фаз стирол:вода = 1:10, концентрация инициатора 0.1 мас.%).

ПАВ	c , мас.%	d , нм (см. ^a)	n' , % (см. ^b)	ξ -Потенциал, мВ	$MM \cdot 10^{-6}$
Лаурат лития	0.25	258	5	−35	1.2
Стеарат лития	0.50	220	6	−34	1.3
Лаурат калия	0.25	193	4	−48	3.8
Стеарат калия	0.50	65	6	−50	4.2

^a Концентрация эмульгатора в водной фазе; ^b коэффициент вариации размера.

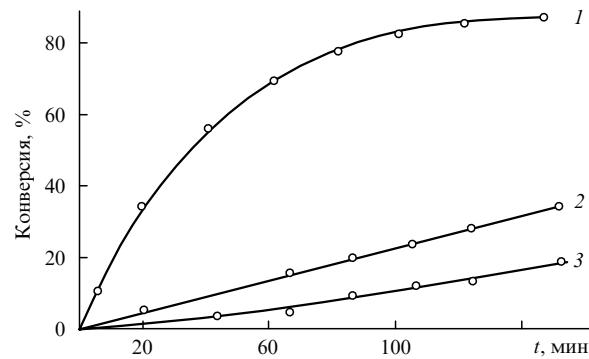


Рис. 8. Зависимость выхода полимера от времени полимеризации стирола в присутствии эмульгаторов.

Эмульгатор: 1 — олеат лития, 2 — лаурат лития, 3 — стеарат лития. Объемное соотношение фаз мономер : вода = 1:10, концентрация инициатора в воде 0.1 мас.%, концентрация эмульгатора в воде 0.5 мас.%.

Скорость полимеризации и молекулярная масса полимера, получаемого в присутствии литиевой соли миристиновой кислоты, ниже, чем в присутствии лаурата лития, поскольку в этом случае образуется меньше ПМЧ.

Синтезировать полимерные супензии с частицами большего диаметра и их узким распределением по размерам не удалось: либо реакционная система была неустойчивой, что приводило к появлению значительного количества коагулумов, либо распределение частиц по размерам оказывалось слишком широким.

Иначе протекает полимеризация стирола при образовании на границе раздела фаз бариевых, кальциевых и цинковых солей карбоновых кислот, взятых в той же концентрации. Это было показано на примере солей миристиновой кислоты. В данном случае диаметр частиц практически не зависел от природы металла и составлял ~800 нм (табл. 7). Средний диаметр частиц оставался фактически постоянным и при изменении степени превращения мономера, при этом полимерные супензии характеризовались узким распределением частиц по диаметрам. Это означает, что, по сути дела с момента образования полимерно-мономерных частиц на их поверхности формируется прочный межфазный слой, предохраняющий частицы от коалесценции.^{42,43}

Кинетические кривые полимеризации стирола в условиях синтеза бариевых, кальциевых и цинковых солей миристиновой кислоты на границе раздела фаз приведены на рис. 9. Все

Таблица 7. Полимеризация стирола в условиях синтеза на границе раздела фаз солей миристиновой кислоты.

ПАВ	$w_p \cdot 10^2$, моль · л ^{−1} · с ^{−1}	$MM \cdot 10^{-5}$	d , нм (см. ^a)	ξ -Потенциал, мВ
Миристат бария	5.5	6.7	700	−29.5
Миристат кальция	5.4	6.6	800	−25.7
Миристат цинка	4.9	6.2	850	−23.2

Примечание. Здесь и в табл. 8, 9, 11: температура полимеризации 70°C, объемное отношение фаз 1:10, концентрация персульфата калия в расчете на мономер 1 мас.%, концентрация эмульгатора в водной фазе 0.4 мас.%.

^a Устойчивость всех частиц к электролитам равна 0.2 моль · л^{−1}.

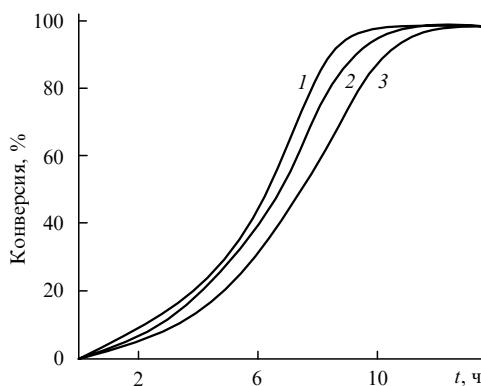


Рис. 9. Зависимость выхода полимера от времени полимеризации стирола в условиях образования на границе раздела фаз эмульгаторов.

Эмульгатор: 1 — миристат бария, 2 — миристат кальция, 3 — миристат цинка. Здесь и на рис. 10: температура полимеризации 70°C, объемное отношение фаз мономер : вода = 1 : 10, концентрация персульфата калия в расчете на мономер 1 мас.%, концентрация эмульгатора в водной фазе 0.4 мас.%.

они имеют типичную для гетерофазной полимеризации S-образную форму, формирование полимерно-монармных частиц происходит в течение 120–240 мин, время достижения полной конверсии стирола составляет 10–12 ч.

Интересно сравнить эти данные с результатами, полученными при полимеризации стирола в условиях, которые отличаются тем, что для формирования эмульсий мономера прибегают к эмульгированию его водными суспензиями нерастворимых солей миристиновой кислоты. Получаемая полимерная суспензия характеризуется при этом низкой устойчивостью, и определить средний диаметр частиц, а также распределение по размерам не удалось из-за большого содержания коагулума (более 30%). Таким образом, проведение полимеризации в условиях синтеза ПАВ на границе раздела фаз имеет определенные преимущества, свидетельствующие о перспективности данного метода.

Как и следовало ожидать, изменение концентрации синтезируемой на границе раздела фаз нерастворимой соли (табл. 8) практически не влияет на скорость полимеризации, диаметр частиц и их распределение по размерам, которое сохраняется узким во всем изученном интервале концентраций. Возрастание молекулярной массы полимеров при повышении концентрации синтезируемых на границе раздела фаз нерастворимых солей объясняется, видимо, уменьшением концентрации радикалов, попадающих в ПМЧ из водной фазы, в результате увеличения толщины и вязкости межфазного адсорбционного слоя, что влечет за собой возникновение диффузионных затруднений.

Таблица 8. Влияние концентрации эмульгатора (миристат бария) на скорость полимеризации стирола, размеры частиц полимерных суспензий и молекулярную массу полимера.

Концентрация эмульгатора в водной фазе, мас.%	$w_p \cdot 10^2$, моль · л ⁻¹ · с ⁻¹	$MM \cdot 10^{-5}$	d , нм
0.8	5.5	7.0	695
0.4	5.5	6.7	700
0.1	5.3	6.4	720
0.05	5.2	5.6	780
0.025	4.9	4.4	820
0.0125	4.8	2.0	850
0.00625	4.7	1.5	920

Устойчивость ПМЧ в процессе полимеризации обеспечивается действием в межфазном слое структурно-механического и электростатического факторов стабилизации. ξ -Потенциал частиц полимерной суспензии составляет -27 мВ, что намного меньше, чем при полимеризации стирола в тех же условиях, но в отсутствие эмульгатора (-70 мВ).⁴⁴ Низкое значение ξ -потенциала можно объяснить диффузионными затруднениями, возникающими в результате определенной ориентации на границе раздела фаз функциональных групп полимерных цепей.

Таким образом, проведение полимеризации стирола в условиях синтеза нерастворимых в обеих фазах солей миристиновой кислоты позволяет получать полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам (диаметр частиц составляет 600–900 нм). Условия синтеза таких полимерных суспензий технологически просты, реакционная система сохраняет устойчивость в процессе полимеризации.

Из-за низкого ξ -потенциала частицы полистирольной суспензии, стабилизованные бариями, кальциевыми и цинковыми солями миристиновой кислоты, оказываются неустойчивыми в процессе иммобилизации биолигандов в изотоническом растворе. Чтобы повысить устойчивость полимерных суспензий без существенного изменения диаметра частиц и при сохранении их узкого распределения по размерам, можно прибегнуть к синтезу смесей миристата калия и миристата бария на границе раздела фаз в процессе полимеризации.⁴⁵ При содержании водорастворимой калиевой соли в смеси солей от 6.25 до 12.5 мас.% обеспечивается образование в процессе полимеризации устойчивых полимерных суспензий со средним диаметром частиц 580–680 нм и узким распределением частиц по размерам (табл. 9). Повышение устойчивости объясняется увеличением ξ -потенциала частиц до -40 мВ.

Интересно сопоставить свойства полимерных суспензий, получаемых в условиях образования ПАВ на границе раздела фаз и при обычной полимеризации (т.е. в условиях эмульгирования мономера водным раствором эмульгатора), а также кинетические закономерности обоих процессов. В качестве примера обратимся к полимеризации стирола в условиях синтеза солей миристиновой кислоты на границе раздела фаз.

Кинетические кривые полимеризации стирола в условиях синтеза исследованных солей миристиновой кислоты на границе раздела фаз приведены на рис. 10.

Все они имеют типичную для гетерофазной полимеризации S-образную форму и отличаются друг от друга продолжительностью нестационарной стадии образования полимерно-монармных частиц, скоростью полимеризации, интервалом степеней превращения, в пределах которого

Таблица 9. Зависимость скорости полимеризации стирола, молекулярной массы полимеров и среднего диаметра частиц полимерной суспензии от соотношения эмульгаторов — миристата бария и калия (суммарная концентрация эмульгаторов в водной фазе 0.4 мас.%).

Соотношение эмульгаторов, %	$w_p \cdot 10^2$, моль · л ⁻¹ · с ⁻¹	$MM \cdot 10^{-5}$	d , нм (см. а)
миристат бария	миристат калия		
50	50	14.4	25
62.5	37.5	12.7	19
75	25	8.5	14
87.5	12.5	5.8	8.5
93.75	6.25	5.5	7.8
			680

^a Для частиц размером 100 и 130 нм устойчивость к электролитам равна 0.15 моль · л⁻¹; для остальных частиц — 0.20 моль · л⁻¹.

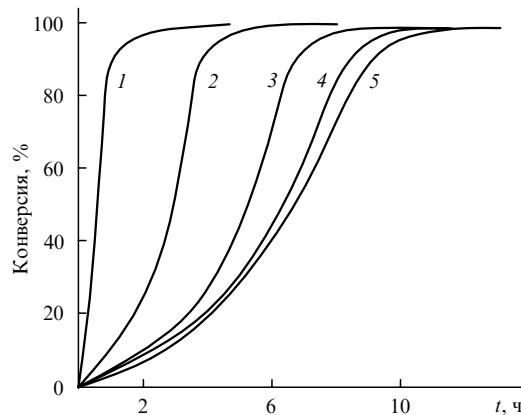


Рис. 10. Зависимость выхода полимера от времени полимеризации стирола в присутствии эмульгаторов.

Эмульгатор: 1 — миристат калия, 2 — миристат лития, 3 — миристат бария, 4 — миристат кальция, 5 — миристат цинка.

скорость процесса постоянна, а также временем полного превращения мономера. Например, полимеризация стирола в условиях синтеза на границе раздела фаз миристата калия начинается практически сразу, а при синтезе нерастворимых в воде и мономере солей бария, кальция и цинка на формирование полимерно-монармерных частиц требуется 120–240 мин. Существенно различается и время достижения полной конверсии стирола: в первом случае полимеризация протекает за 2.5–3 ч, во втором — за 10–12 ч.

Для наглядности сопоставим процессы, протекающие в ПМЧ, которые формируются при полимеризации стирола в условиях синтеза на границе раздела фаз растворимых и нерастворимых солей карбоновых кислот (табл. 10). Известно,⁴⁶ что при полимеризации в массе концентрация свободных радикалов обычно составляет 10^{-7} – 10^{-8} моль·л⁻¹, или 10^{12} – 10^{13} радикал·мл⁻¹, т.е. на 1 радикал в среднем приходится объем $5 \cdot 10^{-1}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ мкм³. Микрокапли, образующиеся в условиях синтеза растворимых в воде ПАВ на границе раздела фаз, имеют объем 10^{-3} – 10^{-4} мкм³, что значительно меньше объема, приходящегося на 1 радикал при полимеризации в массе. Поэтому число радикалов в таких частицах не превышает 1, и только при очень низких скоростях обрыва (например, при фиксации радикалов в полимерной матрице межфазных слоев) в микрокапле может находиться несколько радикалов. Если концентрация микрокапель в системе составляет 10^{14} мл⁻¹, а скорость инициирования близка к скорости инициирования полимеризации в массе (10^{-7} – 10^{-8} моль·л⁻¹·с⁻¹, или 10^{12} – 10^{13} радикал·мл⁻¹·с⁻¹) и эффективность инициирования равна 1, то время жизни радикалов в таких частицах должно быть весьма велико (10–100 с). При таком времени жизни молекулярная масса полимера определяется скоп-

Таблица 11. Полимеризация стирола в присутствии солей миристиновой кислоты.

ПАВ	$w_p \cdot 10^2$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$MM \cdot 10^{-5}$	d , нм (см. ^a)	ξ -Потенциал, мВ
Миристат калия	15.1	50	65	-52
Миристат лития	11.3	15	270	-35
Миристат бария	5.5	6.7	700	-29
Миристат кальция	5.4	6.6	800	-26
Миристат цинка	4.9	6.2	850	-23

^a Для частиц размером 65 и 270 нм устойчивость к электролитам равна 0.15 моль·л⁻¹; для остальных частиц — 0.20 моль·л⁻¹.

ростью передачи цепи через мономер, и в случае стирола $MM = 1 \cdot 10^6$ – $2 \cdot 10^6$.

Иная ситуация возникает при полимеризации стирола в микрокаплях мономера, которые образуются в процессе синтеза на границе раздела фаз нерастворимых в воде ПАВ. Их объем составляет уже 10^{-1} – 10^{-3} мкм³, поэтому в них может находиться несколько радикалов (от 5 до 10), время жизни которых составляет несколько секунд, а молекулярная масса полимера не превышает 10^5 .

Эти различия согласуются с данными о диаметре полимерно-монармерных частиц, в которых протекает полимеризация (табл. 11). Так, при проведении полимеризации стирола в условиях синтеза на границе раздела фаз миристата калия средний диаметр ПМЧ составляет 63 нм, а при синтезе в тех же условиях миристата бария этот диаметр на порядок больше и равен 700 нм.

В первом случае, когда частицы малого размера содержат не более одного радикала, протекает эмульсионная полимеризация стирола, которая характеризуется высокой скоростью процесса и образованием полимера с большой молекулярной массой. При этом ПМЧ, по-видимому, формируются как из микрокапель мономера, так и из мицелл эмульгатора, солюбилизировавших мономер.

В больших частицах, имеющих средний размер порядка 700 нм, полимеризация протекает по суспензионному механизму, и ее скорость близка к скорости суспензионной полимеризации стирола в присутствии обычно применяемых стабилизаторов частиц суспензии — поливинилового спирта, желатина и т.п. Однако молекулярная масса полимеров, образующихся в ПМЧ, стабилизированных нерастворимыми в воде солями миристиновой кислоты, больше, чем при полимеризации стирола в присутствии обычных стабилизаторов. Можно полагать, что высокая вязкость межфазного слоя создает диффузионные затруднения, препятствующие проникновению радикалов и мономера в объем слоя, поэтому в полимеризации участвуют только радикалы, которые попали туда при инициировании полимеризации, и мономер, содержащийся в объеме ПМЧ.

Таблица 10. Характеристики процессов полимеризации стирола в массе (I) и в микрокаплях различного размера (II, III).

Характеристика	I	II ^a	III ^b
Число частиц	—	10^{14} – 10^{15}	10^{12} – 10^{13}
Число радикалов, приходящихся на одну частицу	—	0.5	5–10
Общее число радикалов в 1 мл системы	10^{12} – 10^{13}	$0.5 \cdot 10^{14}$ – $0.5 \cdot 10^{15}$	$0.5 \cdot 10^{13}$ – $0.5 \cdot 10^{14}$
Объем мономера, приходящийся на 1 радикал, мкм ³	10^{-1} – 10^{-2}	10^{-3} – 10^{-4}	10^{-1} – 10^{-3}
Скорость инициирования, радикал·мл ⁻¹ ·с ⁻¹	10^{12} – 10^{13}	10^{12} – 10^{13}	10^{12} – 10^{13}
Среднее время жизни радикалов, с	1	10–100	5–10

^a Размер микрокапель 0.05–0.1 мкм (водорастворимые ПАВ); ^b размер микрокапель 0.4–0.8 мкм (нерастворимые в воде ПАВ).

V. Заключение

На основе приведенных литературных данных и результатов собственных исследований авторами обзора предложен принципиально новый подход к проведению гетерофазной полимеризации,⁴⁷ суть которого заключается в получении эмульсии мономера в условиях синтеза эмульгатора на границе мономер – вода и одновременном инициировании полимеризации в межфазном слое.

При получении эмульсий малорастворимых в воде мономеров образование эмульгатора на границе раздела фаз мономер – вода является эффективным способом регулирования их устойчивости и дисперсного состава.

Синтез эмульгатора на границе раздела позволяет регулировать межфазное натяжение, дробление и микроэмульгирование мономера, формировать структуру межфазных адсорбционных слоев ПАВ путем соответствующего подбора карбоновой кислоты и противоиона.

Механизм формирования полимерно-мономерных частиц, их диаметр и распределение по размерам определяются растворимостью в воде образующегося на границе раздела фаз поверхностно-активного вещества. При проведении полимеризации в условиях синтеза на границе раздела фаз растворимого в воде ПАВ полимерно-мономерные частицы образуются из мицелл эмульгатора и микрокапель мономера, что обеспечивает формирование полимерной суспензии с широким распределением частиц по размерам. Низкая, но достаточная для обеспечения устойчивости полимерно-мономерных частиц концентрация образующегося ПАВ позволяет исключить мицеллы из участия в формировании ПМЧ и получать полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам.

При образовании на границе раздела фаз малорастворимых или нерастворимых в воде ПАВ основным источником образования ПМЧ являются микрокапли мономера, и достигается узкое распределение частиц по размерам в образующихся суспензиях.

Литература

1. Future Directions in Polymer Colloids. (Eds M.S.El-Aasser, R.M.Fitch). Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1987
2. Polymer Latexes: Preparation, Characterization and Applications. (Eds E.S.Daniels, E.D.Sudol, M.S.El-Aasser). Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1992
3. R.G.Gilbert. Emulsion Polymerization: a Mechanistic Approach. Academic Press, London, 1995
4. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers. (Eds P.A.Lovell, M.S.El-Aasser). Wiley, New York, 1997
5. М.А.Филатова, С.А.Никитина, А.Б.Таубман, П.А.Ребиндер. Докл. АН СССР, **140**, 874 (1961)
6. В.А.Спиридонова, С.А.Никитина, А.Б.Таубман. Докл. АН СССР, **182**, 640 (1968)
7. F.K.Hansen, J.Ugelstad. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **17**, 3069 (1979)
8. J.Ugelstad, H.R.Mfutakamba, P.C.Mørk, T.Ellingsen, A.Berge, R.Smied, L.Holm, A.Jørgedal, F.K.Hansen, K.Nustad. J. Polym. Sci., Polym. Symp., **72**, 225 (1985)
9. С.С.Медведев. В кн. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. Наука, Москва, 1968. С. 5
10. И.А.Грицкова, Л.И.Седакова, Д.С.Мурадян, Б.М.Синекаев, А.В.Павлов, А.Н.Праведников. Докл. АН СССР, **243**, 403 (1978)
11. И.А.Грицкова, Л.И.Седакова, Д.С.Мурадян, А.Н.Праведников. Докл. АН СССР, **238**, 607 (1978)
12. Г.А.Симакова, В.А.Каминский, И.А.Грицкова, А.Н.Праведников. Докл. АН СССР, **276**, 151 (1984)
13. С.В.Жаченков, Г.И.Литвиненко, В.А.Каминский, П.Е.Ильменев, А.В.Павлов, В.В.Гурьянова, И.А.Грицкова, А.Н.Праведников. Высокомол. соединения, **27**А, 1249 (1985)
14. И.А.Грицкова, С.В.Жаченков, Н.И.Прокопов, П.Е.Ильменев. Высокомол. соединения, **33**А, 1476 (1991)
15. С.И.Трегубенков, А.А.Брызгачев, Л.И.Седакова, И.А.Грицкова, А.Н.Праведников. Высокомол. соединения, **30**А, 322 (1988)
16. И.М.Яковleva, Г.А.Симакова, И.А.Грицкова, Р.А.Любимская, Г.С.Вирасурия, А.Н.Праведников. Коллоид. журн., **50**, 610 (1988)
17. Р.А.Любимская, Г.С.Вирасурия, И.М.Яковleva, Г.А.Синакова, И.А.Грицкова. Колloid. журн., **50**, 562 (1988)
18. Г.И.Литвиненко, М.Хаддаж, В.А.Каминский, А.В.Павлов, А.Г.Давтян, И.А.Грицкова, А.Н.Праведников. Высокомол. соединения, **26**Б, 683 (1984)
19. Г.А.Симакова. Дис. д-ра хим. наук. МИТХТ, Москва, 1990
20. А.Н.Праведников, Г.А.Симакова, И.А.Грицкова, Н.И.Прокопов. Колloid. журн., **47**, 189 (1985)
21. А.Н.Праведников, Г.А.Симакова, И.А.Грицкова, Н.И.Прокопов. Колloid. журн., **47**, 192 (1985)
22. Н.И.Прокопов. Дис. канд. хим. наук. МИТХТ, Москва, 1987
23. Н.И.Прокопов, Г.А.Симакова, Г.М.Плавник, А.И.Кошевников, Е.Гиша. Polimery, **37**, 516 (1992)
24. Н.И.Прокопов, И.А.Гриткова, Zh.V.Maksimenko, I.Legocka, I.Grzywa-Niksinska, E.I.Grzywa. Polimery, **40**, 568 (1995)
25. Н.И.Прокопов, Г.П.Хейнман, И.А.Грицкова, М.В.Чиркова. Колloid. журн., **57**, 561 (1995)
26. Н.И.Прокопов, И.А.Грицкова. Колloid. журн., **61**, 264 (1999)
27. C.A.Miller. Colloids Surf., **29**, 89 (1988)
28. M.Vermeulen, P.Joos. Colloids Surf., **36**, 13 (1989)
29. J.Rudin, D.T.Wasan. Ind. Eng. Chem. Res., **31**, 1899 (1992)
30. J.Rudin, C.Bernard, D.T.Wasan. Ind. Eng. Chem. Res., **33**, 1150 (1994)
31. А.А.Жуховицкий, В.А.Григорян, Е.Михалик. Докл. АН СССР, **155**, 392 (1964)
32. В.А.Григорян, А.А.Жуховицкий, Е.Михалик. Журн. физ. химии, **39**, 1179 (1965)
33. Г.А.Григорьев, Т.В.Ингерова. Журн. физ. химии, **72**, 1103 (1998)
34. Y.Moroi, R.Matutura. J. Phys. Chem., **89**, 2923 (1985)
35. Л.В.Колпаков, С.А.Никитина, А.Б.Таубман, А.С.Спиридонова, А.Е.Чайх, Н.И.Пучков, В.А.Лукьянович. Колloid. журн., **32**, 229 (1970)
36. А.Рихави. Дис. канд. хим. наук. МИТХТ, Москва, 1990
37. Solubilities Inorganic and Metalloorganic Compounds. (Ed. W.Linke). American Chemical Society, Washington, DC, 1965
38. И.А.Грицкова, В.А.Каминский. Журн. физ. химии, **70**, 1516 (1996)
39. П.Е.Ильменев, Г.И.Литвиненко, В.А.Каминский, И.А.Грицкова, А.В.Павлов. Докл. АН СССР, **301**, 638 (1988)
40. И.А.Грицкова, А.А.Жданов, О.В.Чирикова, О.И.Щеголихина. Докл. АН, **334**, 57 (1994)
41. О.В.Чирикова. Дис. канд. хим. наук. МГАТХТ, Москва, 1994
42. Д.Ю.Митюк. Дис. канд. хим. наук. МХТИ, Москва, 1985
43. С.Я.Шалыт. Дис. д-ра хим. наук. МХТИ, Москва, 1987
44. Х.Бахарванд, А.А.Капустина, И.Гжива-Никсиньска, А.А.Оганесян, И.А.Грицкова, П.В.Нусс, В.Н.Измайлова. Колloid. журн., **59**, 299 (1997)
45. Г.П.Хейнман. Дис. канд. хим. наук. МГАТХТ, Москва, 1999
46. G.Odian. Principles of Polymerization. Wiley-Interscience, New York, 1991
47. Н.И.Прокопов. Дис. д-ра хим. наук. МГАТХТ, Москва, 1999

FEATURES OF HETEROPHASE POLYMERISATION OF STYRENE UNDER CONDITIONS OF SURFACTANT FORMATION AT THE INTERFACE

N.I.Prokopov, I.A.Gritskova

*M.V.Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology
86, Prospekt Vernadskogo, 117571 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)434-8711*

Data on heterophase polymerisation of styrene under conditions of surfactant formation at the monomer–water interface are generalised. A new, in principle, approach is proposed the essence of which is to obtain a monomer emulsion during the synthesis of an emulsifier at the monomer–water interface with simultaneous initiation of the polymerisation in the interfacial layer. The preparation of surfactants at the interface allows one to control efficiently the dispersity and stability of the emulsions formed. By varying the nature of the acid and the metal counter-ion used in the surfactant synthesis at the interface, it is possible to change the interfacial tension, to influence the microemulsification, crushing of the monomer, and the formation of the structure of interfacial adsorption layers. The mechanism of formation, the diameter, and size distribution of the polymer–monomer particles depend substantially on the solubility of the resulting surfactants in water.

Bibliography — 47 references.

Received 26th March 2001