

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXII

№ 12

1980

УДК 541.64:542.952

ГЕТЕРОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Борт Д. Н.

Рассмотрены характерные признаки систем гетерофазной полимеризации разных мономеров. Обсуждены вопросы, касающиеся понятия гетерофазной полимеризации, морфологии частиц полимерной фазы и ее коллоидных характеристик, взаимодействия полимера с собственным мономером и физического состояния полимерной фазы, кинетики полимеризации с учетом реакций инициирования роста и обрыва радикалов.

В таблице суммированы основные характеристики изученных ранее [1—12] разнообразных систем гетерофазной полимеризации (сополимеризации). Данные таблицы позволяют выделить следующие основные положения, из знания которых складывается представление о гетерофазной радикальной полимеризации как сложном физико-химическом процессе.

1. Необходимым условием отнесения радикальной полимеризации к гетерофазному процессу является наличие конверсии, при которой возникает и продолжает развиваться вторая полимерная фаза (таблица). В классических примерах гетерофазной полимеризации винилхлорида (ВХ) [1—4], винилиденхлорида (ВДХ) [5], акрилонитрила (АН) [6, 7] конверсия лежит в области значений, весьма близких к нулевому. Повысить ее величину в системах можно введением в них растворителя полимера. В случае полимеризации в присутствии осадителей полимера таких мономеров, как метилметакрилат (ММА) [8], винил-ацетат (ВА), стирол, величина конверсии, начиная с которой полимеризация становится гетерофазной, может изменяться в широких пределах в зависимости от содержания в системе осадителя.

Если под гетерофазной полимеризацией понимать только такую полимеризацию, для которой обязательным условием является, во-первых, наличие наряду с жидкой фазой еще и полимерной и, во-вторых, протекание, как минимум, реакции роста [13], то за рядом систем, обычно причисляемых к системам гетерофазной полимеризации, можно сохранить традиционную принадлежность к таким системам лишь условно. Это относится, например, к полимеризации АН [6, 7], в которой реакция роста в полимерной фазе практически не протекает. Эту и ей подобные системы, согласно принятой терминологии [13], правильнее относить к системам гетерогенной полимеризации, поскольку в них преимущественный рост цепей протекает на поверхности раздела фаз [7].

2. Морфология частиц полимерной фазы (таблица) и ее коллоидные характеристики являются одними из главных компонентов описания гетерофазной полимеризации. Характерным свойством всех гетерофазных процессов синтеза высокомолекулярных соединений является выделение новой фазы в виде мельчайших частиц, распределенных равномерно по всему объему реакционной среды, что свидетельствует о гомогенно-зародышевом механизме образования новой фазы [9].

Физико-химические характеристики гетерофазной полимеризации виниловых мономеров

Мономер	Конверсия, при которой выпадает новая фаза	Морфология частиц полимерной фазы	Конверсия образования вторичной коагуляционной структуры (псевдозастуждение), %	Возможность набухания (степень набухания), %	Физическое состояние полимерной фазы	Место протекания элементарных стадий реакции полимеризации		
						иницирование	рост	обрыв
BХ	Не более 0,2%	Разнообразные глобулы	18–23	Набухает (23%)	Высокоэластичная Кристаллическая	M. ф.* + + об. п. ф.	M. ф. + об. п. ф.	M. ф. + об. п. ф.
ВДХ	То же	Глобулы и пластинчатые кристаллы	15–20	Не набухает	M. ф.	M. ф. + пов. п. ф.	M. ф. + пов. п. ф.	M. ф. + пов. п. ф.
АН	»	Агрегаты глобуллярных частиц	7–10	Набухает (6%)	Стеклообразная	M. ф.	M. ф. + пов. п. ф.	Пов. п. ф.
МАК, АК ММА+ЦГ	» Зависит от содержания ЦГ	То же »	Зависит от содержания ЦГ	Не набухает Возможность набухания зависит от содержания ЦГ	То же Высокоэластичная или стеклообразная	M. ф. M. ф. + об. п. ф. или м. ф. в зависимости от содержания ЦГ	To же M. ф. + об. п. ф. или м. ф. + пов. п. ф. в зависимости от содержания ЦГ	To же M. ф. + об. п. ф. или м. ф. + пов. п. ф. в зависимости от содержания ЦГ
BХ+ВДХ	Зависит от состава	Глобулы и пластинчатые кристаллы	Зависит от состава	Возможность набухания и степень набухания зависят от состава сополимера	Высокоэластичная, стеклообразная или кристаллическая в зависимости от состава сополимера	M. ф. + об. п. ф. или м. ф. в зависимости от состава сополимера	M. ф. + об. п. ф. или м. ф. + пов. п. ф. в зависимости от состава сополимера	M. ф. + об. п. ф. или м. ф. + пов. п. ф. или пов. п. ф. в зависимости от состава сополимера
BХ+НАК	То же	Глобулы и агрегаты глобуллярных частиц	То же	»				
BХ+ММА, ВА	»	Глобулы с гладкой поверхностью	»	»				
ВДХ+НАК	»	Глобулы, кристаллы, агрегаты глобул	»	»				
ВДХ+МАК, АК	»	Глобулы, кристаллы	»	»				
ВДХ+ММА, ВА	»	Кристаллы, глобулы	»	»				

* м. ф.—мономерная и п. ф.—полимерная фазы; об.—объем, пов.—поверхность.

В тех случаях, когда образующийся полимер (сополимер) является аморфным или слабокристаллическим, как в случае полимеризации ВХ или сополимеризации его с другими мономерами [2, 10], частицы характеризуются глобулярной (шаровидной) морфологией. Такая морфология обусловлена в зависимости от конкретных условий раздельным или совокупным действием таких факторов, как межфазное натяжение, полимеризация в объеме набухшей частицы и равномерное осаждение структурных элементов, образованных в объеме мономерной фазы, на поверхность частицы. Когда же образующийся полимер (сополимер) способен к кристаллизации, как, например, при полимеризации и сополимеризации ВДХ [5, 9], морфология его частиц определяется главным образом природой полимерных кристаллов.

Замечательным свойством многих систем гетерофазной полимеризации (сополимеризации) является сохранение постоянства числа частиц в ходе процесса [2]. Это свойство, с одной стороны, обусловлено малой величиной межфазного натяжения на границе раздела полимерной и мономерной фаз, а с другой — существенно облегчает количественное описание кинетики полимеризации, позволяя осуществить строгий количественный учет межфазного обмена радикалами [4].

Все системы гетерофазной полимеризации (сополимеризации) склонны к образованию вторичных пространственных коагуляционных структур (таблица), узлами которых являются мелкие частицы полимерной фазы. В зависимости от природы и степени кинетической и агрегативной устойчивости частиц полимерной фазы возникновение вторичной коагуляционной структуры, охватывающей по объему всю реакционную массу, происходит при разных конверсиях, расположенных в области от ~5 до 25 %. При этих конверсиях наблюдается своего рода псевдозастудневание всей полимеризующейся массы. С увеличением конверсии коагуляционная структура превращается в твердый мелоподобный пористый блок, который при определенных условиях способен превращаться в монолитное стекловидное тело вследствие заполнения пор полимером [10]. Стадия структурообразования, сопровождающаяся формированием вторичной коагуляционной структуры, осложняет количественное описание кинетики гетерофазной полимеризации при глубоких конверсиях, что связано с трудностями учета изменения состава полимерной фазы (в случае систем, в которых полимер набухает в своем мономере), содержания инициатора в фазах, а также написания выражений для межфазных потоков радикалов.

3. Для правильного описания гетерофазной полимеризации необходимо иметь представление о возможности и степени набухания полимера в собственном мономере и о физическом состоянии полимерной фазы (таблица). Знание этих показателей позволяет характеризовать топохимию гетерофазной полимеризации, т. е. место протекания реакции инициирования, роста и обрыва цепей. Наличие самого факта набухания оказывается в ряде случаев недостаточным условием протекания элементарных стадий реакции полимеризации в полимерной фазе. Реализация этих стадий возможна, если набухание сопровождается снижением температуры стеклования полимерной фазы в такой мере, что во время полимеризации она оказывается ниже температуры проведения реакции полимеризации.

Изученные ранее системы гетерофазной полимеризации промышленно важных мономеров (ВХ [1, 2, 4], АН [6, 7], ВДХ [5, 11]) по характеру взаимодействия полимера с собственным мономером охватывают, по существу, все возможные случаи. ВХ, подвергая набуханию ПВХ, снижает его температуру стеклования до минусовых значений [12], что в условиях проведения полимеризации обеспечивает возможность протекания в объеме полимерной фазы реакций инициирования, роста и об-

рыва цепей. АН, подвергая набуханию ПАН, снижает его температуру стеклования [6], тем не менее полимерная фаза при обычных условиях полимеризации остается в стеклообразном состоянии. Поэтому в объеме полимерной фазы при полимеризации АН реакция полимеризации не протекает.

При полимеризации ВДХ способность к кристаллизации образующегося полимера исключает возможность набухания ПВДХ в ВДХ, и следовательно, в отношении протекания реакции полимеризации в полимерной фазе эта система подобна системе ПАН — АН. Все остальные известные гетерофазные процессы (сополимеризация с образованием полимерных продуктов самого разнообразного состава; осадительная полимеризация ММА, стирола, ВА и пр.; полимеризация ВХ, АН, ВДХ, акриловой и метакриловой кислот (АК, МАК) и подобных им мономеров в присутствии растворителей полимера) по характеру топохимии сведутся в конечном итоге к одной из основных систем ПВХ — ВХ, ПВДХ — ВДХ, ПАН — АН.

4. Заключительной стадией описания любой гетерофазной полимеризации (сополимеризации) является создание кинетических количественных соотношений, наиболее важными из которых являются уравнения, характеризующие расход мономера и изменения количества радикалов. В гетерофазной полимеризации уравнение для расхода мономера (для скорости изменения полного количества мономера, а не его концентрации) — суть уравнение для скорости полимеризационного процесса. Скорость гомофазной полимеризации характеризуют обычно уравнением для изменения концентрации мономера. Поскольку в большинстве систем гетерофазной полимеризации концентрация мономера в жидкой (мономерной) фазе на протяжении всего процесса не меняется, уравнение для расхода мономера легко преобразуется в уравнение для скорости изменения конверсии, которым наиболее удобно характеризовать валовую скорость гетерофазной полимеризации. Так для полимеризации в массе ВХ, ВДХ и АН эти уравнения соответственно будут иметь следующий вид:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{V_0} \left[k_{p1} R_1 + \frac{1-\alpha_2}{1+\alpha_2(v_2-1)} k_{p2} R_2 \right] \quad (1)$$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{V_0} [k_{pm} R_m + k_{ps} R_s] \quad (2)$$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{V_0} k_{ps} R_s, \quad (3)$$

где p — конверсия, t — время, V_0 — начальный объем мономерной фазы; константы скоростей роста в мономерной k_{p1} , k_{pm} и полимерной фазе k_{p2} ; полные количества радикалов в мономерной R_1 , R_m и полимерной фазе R_2 ; на поверхности структурных образований R_s ; α_2 — весовая доля полимера в полимерной фазе; v_2 — отношение удельных парциальных объемов мономерного звена в макромолекуле и мономерной молекулы в полимерной фазе.

Как следует из вида уравнений (1) — (3), поведение скорости гетерофазного процесса определяется исключительно характером изменения полного количества радикалов. Все остальные параметры уравнений представляют собой постоянные величины.

При написании уравнений для изменения количества радикалов в гетерофазной полимеризации необходимо правильно отразить 3 вида реакций.

Образование радикалов за счет распада инициатора. Сложности количественного описания этого явления различны в зависимости от осо-

бенностей систем. В тех случаях, когда полимер падает в мономере и вследствие этого транспортирует в полимерную фазу часть инициатора, при реализации в ней реакции инициирования важно осуществить учет распределения инициатора между фазами во время процесса. Для этого необходимо знать коэффициент распределения используемого инициатора между фазами и применить закон распределения Нернста [14] для учета этого распределения. Кроме того, для оценки скоростей инициирования в каждой из фаз необходимо знать эффективности инициирования и константы распада инициатора в каждой фазе. Очевидно, что химическая природа инициатора в существенной мере будет влиять на факторы поведения инициатора в рассматриваемой системе и, следовательно, на форму кинетической кривой. Типичным представителем систем, в которых инициирование радикалов осуществляется инициатором, способным распределяться в разных фазах и осуществлять в них инициирование, является система полимеризующегося ВХ [4].

В тех случаях, когда инициатор не способен доставляться мономером в полимерную фазу из-за отсутствия набухания полимера в мономере или частично в нее попадает, но не осуществляет инициирования вследствие ее стеклообразного состояния, задача состоит в количественном описании закона изоляции инициатора, происходящей вследствие его «захоронения» в порах коагуляционной структуры (типичным представителем подобных систем является полимеризация АН в массе [7]).

Обрыв радикалов. Установление механизма реакции обрыва радикалов и количественное ее описание усложняются тем обстоятельством, что вследствие ограниченной растворимости полимера в собственном мономере радикал по мере его роста может превратиться в частицу полимерной фазы и его обрыв будет осуществлен либо в состоянии, когда активный центр окажется на поверхности частицы полимерной фазы, либо в среде с высокой вязкостью. В том и другом случаях вследствие значительных диффузионных и конформационных ограничений следует, по-видимому, исключить возможность реализации взаимного (квадратичного) обрыва двух макрорадикалов, как это обычно происходит в гомофазных процессах при малых конверсиях. Реальная возможность осуществления реакции обрыва в этих случаях будет состоять, по-видимому, во встрече и последующем обрыве макрорадикала с коротким, весьма подвижным радикалом. Радикалы последнего типа должны представлять химический компонент, истинно растворенный в мономерной и полимерной фазах. Степень полимеризации таких радикалов должна быть такой, чтобы их подвижность в содержащих их средах была сравнима с подвижностью любого низкомолекулярного компонента, например мономерного.

Какова природа происхождения таких подвижных радикалов? Основными источниками их образования являются, очевидно, реакции инициирования и передачи цепи на мономер. Радикалы, образованные в результате этих реакций, способны выполнять функции обрывателя макрорадикалов, пока их степень полимеризации будет удовлетворять условию их растворимости в фазах. Полимеризация ВХ [4] может являться примером гетерофазной системы, в которой образование подвижных радикалов происходит главным образом за счет реакции передачи цепи на мономер из-за сравнительно высокого значения константы скорости этой реакции ($k_m/k_p \approx 10^{-3}$). При полимеризации АН надо, по-видимому, учитывать обе рассмотренные возможности ($k_m/k_p \approx 10^{-5}$).

Специфической особенностью процессов гетерофазной полимеризации в отличие от гомофазной является возможность физической изоляции («захоронения») радикалов, начиная с ранних конверсий. Для реализации такого явления необходимо сочетание трех условий. Во-первых, необходимо, чтобы при полимеризации возникла пористая коагуляционная структура, в которой по мере увеличения глубины превращения поры

заполнялись бы (зарастали) полимерной фазой. Во-вторых, чтобы полимерная фаза находилась в условиях полимеризации в стеклообразном состоянии. И в-третьих, чтобы время жизни радикала оказалось больше времени полного заполнения поры полимерным компонентом. Тогда радикал, образованный в такой поре в момент времени, когда она еще заполнена мономерным компонентом, по мере роста окажется в пределах объема стеклообразной фазы, в которой вследствие диффузионных ограничений исключается возможность его роста и обрыва. В системах полимеризующихся АН [7], МАК, АК перечисленные условия достаточно хорошо выполняются.

Межфазный обмен радикалами. Это явление присущее только гетерофазной полимеризации. В его основе лежат три специфические особенности гетерофазной полимеризации: возможность инициирования в объеме мономерной фазы; наличие высокоразвитой поверхности полимерной фазы, создаваемой высокой концентрацией мелких полимерных частиц; весьма ограниченная растворимость полимера в среде, в которой он образуется.

И если при наличии этих условий время жизни радикала, образованного в мономерной фазе, окажется сравнимым или большим времени его диффузии (перемещения) к частицам, то, очевидно, начало роста цепей будет происходить в мономерной, а его продолжение — в полимерной фазах. Важно при этом правильно количественно охарактеризовать величины потоков радикалов из одной фазы в другую и главным образом коэффициенты массопередачи. В случае сферических частиц и известной их концентрации не возникает трудностей в написании выражений для коэффициентов массопередачи (случай с ПВХ [4]). Однако полимерные частицы во многих системах гетерофазной полимеризации характеризуются несферической формой, особенно когда синтезируемый полимер склонен к кристаллизации, как, например, при полимеризации в массе ВДХ [5]. Возникновение при этом частиц в форме пластин, иголок, стержней и другой морфологии, специфичной для кристаллизующихся полимеров, а также сложность экспериментальной оценки концентрации частиц в этих случаях затрудняют строгий количественный учет массообмена радикалами.

Упрощающим обстоятельством практически всех систем гетерофазной полимеризации является отсутствие необходимости учета потока радикалов с поверхности частиц в мономерную фазу. Это обусловлено тем, что вследствие ограниченной растворимости полимеров в своих мономерах в этих системах доля радикалов, способных перейти из частиц в раствор, много меньше доли радикалов, переходящих из мономерной фазы в частицы.

Поведение радикалов в системах гетерофазной полимеризации в массе можно описать следующими уравнениями:

для ВХ

$$\frac{dR_1}{dt} = w_1^* V_1 - \frac{k_{01} R_1^2}{V_1} - I_{12} + I_{21} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{dR_2}{dt} = w_2^* V_2 - \frac{k_{02} R_2^2}{V_2} + I_{12} - I_{21} = 0 \quad (5)$$

$$I_{12} = 4\pi D_1 r N [R_1]; \quad I_{21} = 4\pi D_2 r N \theta [R_2], \quad (6)$$

где k_{p1} , k_{01} , k_{p2} , k_{02} — в мономерной и полимерной фазах константы скоростей роста и обрыва; $[R_1]$, $[R_2]$ — концентрации радикалов; V_1 , V_2 — объемы фаз; w_1^* , w_2^* — скорости инициирования; D_1 , D_2 — коэффициенты диффузии радикалов; r , N — радиус и число глобул; θ — доля радикалов, способных перейти из полимерной фазы в мономерную; I_{12} , I_{21} — потоки радикалов из мономерной фазы в полимерную и обратно;

для ВДХ

$$\frac{dR_m}{dt} = w^n V_m - k_{om} \frac{R_m^2}{V} - I_r - I_k = 0 \quad (7)$$

$$\frac{dR_r}{dt} = I_r - k_0 \frac{R_r^2}{S_r n_r} = 0 \quad (8)$$

$$\frac{dR_k}{dt} = I_k - k_0 \frac{R_k^2}{S_k n_k} = 0 \quad (9)$$

$$I_r = \beta_r \bar{S}_r n_r [R_m]; \quad I_k = \beta_k \bar{S}_k n_k [R_m], \quad (10)$$

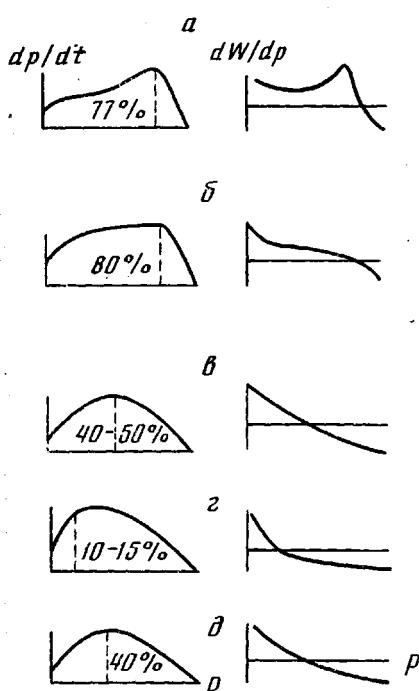
где w^n , V_m , k_{om} , $[R_m]$ — в мономерной фазе скорость инициирования, объем фазы, константа скорости обрыва, концентрация радикалов; k_0 , R_r , R_k , β_r , β_k — на поверхности глобул и кристаллов константа скорости обрыва, полные количества радикалов, коэффициенты массопередачи; \bar{S}_r , \bar{S}_k , n_r , n_k — средняя поверхность единичных глобул и кристаллов и их число; I_r , I_k — потоки радикалов на глобулы и кристаллы;

для АН

$$\frac{dR_s}{dt} = w^n V_m - k[R'] V_m - k_o [R'] R_s = 0 \quad (11)$$

$$\frac{dR_s}{dt} = k[R'] V_m - k_o [R'] R_s - \psi_i R_s = 0, \quad (12)$$

где k , k_o , ψ_i — константы скоростей превращения «коротких» радикалов в поверхностные, обрыва, физической изоляции радикалов; $[R']$, R' — концентрация и полные количества «коротких» радикалов; V_m — объем мономерной фазы.



Принципиальный характер вида зависимостей скорости dp/dt и ускорения dw/dp гетерофазной полимеризации в масце ВХ (а), ВДХ (б), АН (в), МАК (г), АК (д) (штриховая линия соответствует степени конверсии, указанной на рисунке)

Как следует из вида уравнений (4), (5), (7), (9), (11), (12), при количественном описании кинетики гетерофазной полимеризации целесообразно использовать уравнения для изменения полных количеств радикалов, а не их концентраций, как это обычно делается при описании гомофазной полимеризации.

Из рассмотрения в данной работе разнообразных систем гетерофазной полимеризации и предложенного количественного описания их кинетики следует, что в величине порядка реакции полимеризации по концентрации инициатора в гетерофазных системах зашифрован сложный механизм инициирования и обрыва радикалов в этих системах [7]. Этот порядок «набирается» из таких реакций, как инициирование в разных фазах, квадратичный обрыв в объемах разных фаз и на межфазной поверхности, физическая изоляция радикалов, а также самого инициатора (попадание их в объем стеклообразной полимерной фазы), переход радикалов во время роста из мономерной фазы в полимерную и др.

5. Форма кинетических кривых во всей области конверсий. Все систе-

мы гетерофазной полимеризации (сополимеризации) характеризуются примерно однотипной формой кинетических кривых (рисунок): с ростом конверсии скорость изменения ее сначала растет, а затем падает. В разнообразных системах гетерофазной полимеризации значение конверсии, при которой наблюдается максимум скорости процесса, колеблется в достаточно широких пределах, от ~10 до ~80%. Когда образующийся полимер набухает в собственном мономере, причиной понижения скорости процесса является переход всех стадий реакции полимеризации в полимерную фазу. В случае же ненабухающих систем снижение скорости связано с уменьшением количества эффективного инициатора, происходящим вследствие его физической изоляции.

Два типа поведения ускорения полимеризации с изменением конверсии (рисунок) позволяют сделать еще одно разделение систем гетерофазной полимеризации на 2 группы. Из формы кривых, приведенных на рисунке, видно, что во всех рассмотренных системах, исключая систему ПВХ – ВХ, ускорение с ростом конверсии, по крайней мере, не возрастает до самого конца процесса. В системе же полимеризующегося ВХ в некоторой области конверсий (~55%) наблюдается рост ускорения. Это связано с тем, что в этой системе, а также в системах подобного типа проявляется типичный гель-эффект (эффект Троммсдорфа [15]), характерный для гомогенной полимеризации в области глубоких конверсий. Необходимыми предпосылками для проявления этого эффекта в системах гетерофазной полимеризации являются, во-первых, способность полимера набухать в своем мономере и, во-вторых, возможность изменения состава полимерной фазы (увеличение концентрации полимерного компонента) с ростом конверсии при наличии фазы жидкого мономера.

Из рассмотренных в данной работе систем гетерофазной полимеризации и сополимеризации разнообразных мономеров следует, что для создания строгой количественной теории гетерофазной радикальной полимеризации необходим всесторонний учет физико-химических особенностей этих систем. Наиболее важная задача, возникающая при исследовании этих систем,— получение количественных кинетических соотношений, необходимых для осуществления полимеризации в заданном тепловом и временном режимах с получением полимерных продуктов нужного качества,— может быть успешно решена, как следует из таблицы, на основании данных об особенностях структурообразования при полимеризации, характере взаимодействия образующегося полимера с мономерной фазой, о коллоидных свойствах дисперсных систем, образующихся при полимеризации, и с учетом других физико-химических особенностей систем гетерофазной полимеризации.

Научно-исследовательский
институт химии и технологии
полимеров им. В. А. Каргина

Поступила в редакцию
22 III 1979

Литература

1. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A9, 1305, 1967.
2. Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. И. Калинин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 2574, 1968.
3. Д. Н. Борт, И. Н. Вишневская, Г. Ф. Зверева, Труды по химии и химической технологии, Изд-во Горьковского гос. ун-та, вып. 3, 1972, стр. 12.
4. С. И. Кучанов, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., A15, 2393, 1973.
5. Д. Н. Борт, И. Н. Вишневская, Высокомолек. соед., A13, 1950, 1971.
6. Д. Н. Борт, Г. Ф. Зверева, Сб. Карбоцепные полимеры, «Наука», 1977.
7. Д. Н. Борт, Г. Ф. Зверева, С. И. Кучанов, Высокомолек. соед., A20, 1827, 1978.
8. Н. Н. Славницкая, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., 8, 1756, 1966.
9. Д. Н. Борт, С. А. Аржаков, Вестник АН СССР, 1970, № 11, 79.
10. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 50, 1965.

11. И. И. Вишневская, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., А14, 2562, 1972.
12. Д. Н. Борт, И. Я. Ибрагимов, Высокомолек. соед., Б16, 376, 1974.
13. Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», 1972, стр. 610.
14. И. Пригожин, Р. Дефей, Химическая термодинамика, «Наука», 1966, стр. 313.
15. E. Trommsdorf, H. Köhle, P. Lagally, Makromolek. Chem., I, 169, 1948.

HETEROPHASE POLYMERIZATION

Bort D. N.

Summary

The characteristic features of systems of various monomers heterophase polymerized are considered. The conception of heterophase polymerization, morphology of particles of polymeric phase, its colloidal characteristics, interaction of a polymer with its own monomer, the physical state of the polymeric phase, kinetics of the polymerization including the initiation, chain propagation and radicals termination are discussed.
