

УДК 541(127+64+18)

© 1991 г. М. Д. Гольдфейн, Н. В. Кожевников, А. В. Трубников

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ (МЕТ)АКРИЛАТОВ

Обзор

Систематизированы и обсуждены литературные данные и результаты работ авторов, связанные с изучением особенностей кинетики, механизма и топохимии процессов образования полимерных эмульсий из виниловых мономеров. Основное внимание удалено (со)полимеризации (мет)акрилатов. Рассмотрены и проанализированы зависимости скорости процесса, числа и размера латексных частиц, состава (со)полимера от температуры, концентрации инициатора и эмульгатора, природы мономеров и их соотношения в реакционных смесях. Механизм и топохимию элементарных реакций зарождения, роста и обрыва цепи, а также формирования латексных частиц связывают со степенью растворимости мономеров в воде, их взаимосмещением и влиянием водной фазы. Обсуждены причины, обуславливающие различие величин констант сополимеризации в эмульсии и в массе (или растворе). Рассмотрено влияние кислорода на эмульсионную (со)полимеризацию и возможности использования метода ингибиции для изучения кинетики и механизма процессов образования полимерных эмульсий.

Кинетика и механизм эмульсионной полимеризации виниловых мономеров отличаются от гомогенной реакции в массе и растворе рядом принципиальных особенностей.

В некоторых случаях эти различия имеют фундаментальный характер, в других — касаются технологических аспектов процессов образования полимерных материалов. К первым относятся механизм, топохимия и кинетические параметры реакции. Практическое значение полимеризации в эмульсии связано в основном с ее преимуществами, позволяющими проводить процесс с высокой скоростью с образованием полимера с большой ММ, получать высококонцентрированные латексы с относительно низкой вязкостью, использовать их при переработке без выделения полимера из реакционной смеси, значительно снижать пожароопасность продукта и т. д.

Кинетика, механизм и топохимия эмульсионной гомо- и сополимеризации определяются свойствами мономеров (в том числе растворимостью в воде и полярностью), процессами диффузии, массопереноса, адсорбции и абсорбции, взаимопроникновением фаз, характером взаимодействия эмульгатора с мономером и инициатором. Все это создает принципиальные трудности при построении количественной теории (со)полимеризации в эмульсии. В настоящее время основными теориями процессов образования латексных частиц являются мицеллярная, гомогенная нуклеация, микрэмульгирование и некоторые другие, предполагающие существование нескольких механизмов.

Классическая теория [1–3] относится к полимеризации нерастворимых или малорастворимых в воде мономеров в присутствии водорастворимых инициаторов и ионогенных мицеллообразующих эмульгаторов. Поскольку эта теория неоднократно описана [4–7], приведем лишь кратко ее основные положения. Полимеризация протекает в объеме полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) и характеризуется тремя основными стадиями. На первой из них происходит увеличение числа ПМЧ в результате попадания радикалов из водной фазы в мицеллы с мономером. После исчерпания

ния эмульгатора процесс протекает при постоянном числе латексных частиц и стационарной концентрации мономера в них, поддерживаемой диффузией мономера из капель в ПМЧ (вторая стадия). Исчезновение капель мономера в ходе полимеризации приводит к уменьшению его концентрации в частицах и завершению реакции.

Основное уравнение, описывающее стационарную стадию реакции, имеет следующий вид:

$$w = K k_p [M] (w_i/\omega)^{0.4} \bar{n} (S_0 [E])^{0.6} / N_A, \quad (1)$$

где K – постоянная порядка 0,37–0,53 в зависимости от соотношения эффективностей захвата радикалов мицеллами и ПМЧ; k_p – константа скорости реакции роста цепи; $[M]$ – равновесная концентрация мономера в ПМЧ; w_i – скорость входления радикалов во все частицы (скорость инициирования); ω – скорость увеличения объема ПМЧ; S_0 – площадь поверхности полимерных частиц, которую может покрыть 1 г эмульгатора; $[E]$ – концентрация эмульгатора; \bar{n} – число радикалов в частице; N_A – число Авогадро.

Уравнение (1) справедливо при отсутствии коагуляции латексных частиц, квазистационарном распределении радикалов по частицам, постоянстве концентрации мономера в частице при любой степени превращения, а также постоянстве скорости инициирования, суммарной поверхности мицелл и латексных частиц на первой стадии процесса [7].

Согласно классической теории [1–3], время, необходимое для взаимодействия двух радикалов в частице, мало по сравнению с промежутком времени между последовательными входами радикалов в частицу. Поэтому половина ПМЧ содержит один радикал, а другая – ни одного, т. е. $\bar{n}=0.5$.

Обычное предположение об однородности распределения свободных радикалов в латексных частицах справедливо не во всех случаях, например, оно не выполняется если растущие олигорадикалы содержат гидрофильные концевые группы, т. е. обладают свойствами ПАВ и концентрируются у поверхности частиц [8].

Анализ количественной теории приводит к соотношениям, связывающим кинетические параметры процесса с характеристиками эмульсионной системы [9]. Так, время нуклеации частиц

$$t=0,365 ([E]/w_i)^{0.6}/\omega^{0.4},$$

количество частиц

$$N=0,208 [E]^{0.6} (w_i/\omega)^{0.4},$$

конверсия, при которой завершается нуклеация,

$$q=0,209 [E]^{1.2} (\omega/w_i)^{0.2} (1-\varphi_m),$$

среднечисленная ММ полимера

$$\bar{M}_n=10^3 \rho_m k_p \varphi_m N / \tau,$$

где φ_m – объемная доля мономера в набухшей частице; τ – продолжительность периода между последовательным входом двух радикалов в ПМЧ; ρ_m – плотность мономера. По данным работы [10] значения φ_m составляют: для стирола 0,60, винилацетата 0,85, метилметакрилата 0,73, бутилакрилата 0,65 и бутадиена 0,56.

При изучении эмульсионной полимеризации несколько более растворимых в воде мономеров, чем стирол, установлено, что образование частиц может происходить по механизму гомогенной нуклеации в водном растворе. Теория гомогенной нуклеации [11, 12] основана на предположении, что растущие в воде олигомеры по достижении критического размера высаждаются из раствора и дают начало ПМЧ. Скорость образования частиц

$$\frac{dN}{dt} = w_i - w_a, \quad (2)$$

где скорость абсорбции радикалов латексными частицами w_a пропорцио-

иальная скорости образования радикалов, общей поверхности ПМЧ и расстоянию, пройденному растущим радикалом до достижения им критического размера. По этой теории скорость образования частиц не зависит от наличия эмульгатора, что, как правило, не соответствует экспериментальным данным.

Учет влияния эмульгатора в рамках теории гомогенной нуклеации был проведен в работе [13], в которой предположено, что мицеллы являются просто местом нахождения эмульгатора. Растущие в воде полимерные цепи могут образовывать ПМЧ только при достаточной адсорбции эмульгатора. Если олигомер не способен этого сделать, то он захватывается ранее образовавшейся частицей. Исходя из тех же предположений о скорости адсорбции радикалов и адсорбционной изотерме полимер – эмульгатор (что и в классической теории), было получено для скорости образования ПМЧ выражение, аналогичное найденному в мицеллярной теории.

Мицеллярный и гомогенный механизмы нуклеации частиц порознь не могут описать все кинетические особенности эмульсионной полимеризации. По мнению авторов работы [14], оба механизма имеют одну физическую основу и реализуются совместно. Преобладание одного из них определяется условиями проведения процесса, в частности растворимостью мономера в воде и количеством эмульгатора.

Мицеллярная теория в отличие от теории гомогенной нуклеации не способна объяснить образование частиц при содержании в системе эмульгатора ниже ККМ (например, в безэмульгаторных процессах), что весьма важно для эмульсионной полимеризации с участием хорошо растворимых в воде мономеров. Однако теория гомогенной нуклеации не учитывает влияние эмульгатора на конечное число частиц.

Попытки преодоления недостатков обеих теорий были предприняты в работах [15, 16], в которых детально анализируется кинетика захвата олигомеров полимерными частицами с учетом диффузии олигомерных радикалов внутри частиц, массопереноса через внешнюю границу (окружающую частицу), десорбции олигомеров и электростатического отталкивания между заряженными олигомерами и одноименно заряженными частицами.

Вместе с тем нужно иметь в виду, что указанные теории дополняют друг друга, и на самом деле нет четкой границы между мицеллярным и гомогенным способами нуклеации латексных частиц. Условия, при которых этот переход может быть представлен единым механизмом, и более детальное обсуждение такого механизма, моделирующего процесс образования и формирования ПМЧ в широком диапазоне концентраций эмульгатора и растворимости мономера в воде, приведены в работе [14]. По мнению авторов этой работы, при очень низких концентрациях эмульгатора реализуется механизм гомогенной нуклеации и число частиц в основном определяется процессами их коагуляции. Если количество эмульгатора увеличивается, но еще не достигает ККМ, то процессы коагуляции становятся менее важными, так как первичные частицы начинают стабилизироваться эмульгатором. Выше ККМ начинает реализовываться мицеллярный механизм, который конкурирует с гомогенной нуклеацией и становится преобладающим при высоких концентрациях эмульгатора. В этих реакциях очень важна растворимость мономера в воде, поскольку она сильно увеличивает скорость гомогенной нуклеации. Однако для такого слабо растворимого в воде мономера, как стирол, гомогенная нуклеация также играет определенную роль [17]. Этот процесс приводит к образованию новых ПМЧ практически при всех конверсиях. В результате увеличивается неоднородность по размерам латексных частиц с ростом конверсии и возникает бимодальность соответствующего распределения.

Модель формирования ПМЧ, основанная на теории коагуляционной нуклеации и хорошо совпадающая с экспериментальными данными по безэмульгаторной полимеризации, была недавно разработана [18].

Вопрос о количестве латексных частиц изучен довольно подробно во многих работах. При мицеллярной нуклеации N монотонно возрастает до определенного значения и затем не изменяется (на второй стадии процес-

са). Однако и в случае стирола при некоторых условиях на стадии стационарной кинетики количество частиц может возрастать [19]. Для оценки применимости классической теории часто используют зависимости N от концентрации эмульгатора и инициатора.

В настоящее время развивается еще одна точка зрения на механизм образования латексных частиц [20–29]. Согласно этой теории микроэмульгирования, наряду с каплями мономера и мицеллами в эмульсиях имеются микрокапли мономера размером 200–2000 Å, которые возникают при самопроизвольном дроблении капель мономера. Это приводит к заметному увеличению поверхности раздела мономер – вода. При инициировании полимеризации в эмульсиях такой высокой дисперсности ПМЧ образуются в основном из микрокапель мономера. Авторы некоторых из указанных работ полагают, что диффузия мономера в ПМЧ происходит не через водную фазу, а через поверхность микрокапли – ПМЧ при их непосредственном контакте. Из данных электронной микроскопии следует, что основным местом протекания полимеризации является поверхностный слой ПМЧ, куда мономер поступает снаружи из микрокапель и из внутренней части ПМЧ. Поэтому стационарная концентрация мономера должна определяться поверхностью капель мономера, которая тем больше, чем выше степень дробления капель. По достижении некоторой критической величины поверхности капель концентрация мономера и скорость реакции приближаются к стационарным значениям. Увеличение дисперсности капель мономера приводит к возрастанию скоростей массопереноса и скорости полимеризации, а также к уменьшению размеров ПМЧ.

Для подтверждения механизма микроэмульгирования авторы приводят ряд экспериментальных данных. Например, сопоставление размеров ПМЧ и капель мономера (определенных электронно-микроскопически) показало, что дробление капель мономера на 1,5 порядка приводит к уменьшению размеров частиц в 4–5 раз. Отсюда, уменьшение размера ПМЧ должно сопровождаться увеличением как скорости, так и длительности линейного участка кинетической кривой. При добавлении различных количеств мономера к одному и тому же латексу с ростом добавки (т. е. с ростом суммарной поверхности капель) скорость возрастает до определенной величины. Добавка мономера на стационарном участке кинетической кривой не влияет на скорость, а на третьем участке скорость снова увеличивается.

По мнению авторов указанных работ, с помощью теории микроэмульгирования можно объяснить высокие скорости эмульсионной полимеризации в присутствии маслорастворимых инициаторов, а также зависимость длительности линейного участка кинетической кривой от некоторых физико-химических условий, при которых происходит формирование латексных частиц.

Вместе с тем ни в одной из известных нам работ нет прямого подтверждения непосредственного контакта ПМЧ с микрокаплями мономера, на предположении которого строится теория микроэмульгирования.

Механизм нуклеации частиц оказывает определяющее влияние на зависимость скорости эмульсионной полимеризации от концентрации эмульгатора. При мицеллярном зарождении и хорошей адсорбции полимерных молекул (или радикалов) эмульгатором порядок реакции по эмульгатору n , равен 0,6 (при его концентрациях, превышающих ККМ). В случае гомогенной нуклеации концентрация эмульгатора не должна влиять на скорость реакции, т. е. $n=0$. Поскольку при полимеризации многих мономеров формирование латексных частиц осуществляется одновременно по различным механизмам, то величина порядка по эмульгатору имеет промежуточное значение ($0 < n < 0,6$) и может рассматриваться в качестве меры, определяющей вклад в общий процесс того или иного механизма нуклеации. Согласно работам [5, 30], влияние эмульгатора на образование ПМЧ зависит от состояния межфазной поверхности, эффективности его адсорбции и поэтому определяется природой не только мономера, но и эмульгатора. Зависимость n от строения эмульгатора (длины алкильных заместителей, наличия двойных связей и т. п.), а также инициатора отмечается в работах [31, 32].

Для акрилатов вследствие возрастания вклада гомогенной нуклеации и меньшего числа молекул эмульгатора на поверхности частицы по сравнению с некоторыми мономерами n , должен уменьшаться [6, 33–35], причем тем сильнее, чем выше водорасторимость мономера [36]. При искусственном ее увеличении порядок по эмульгатору также уменьшается. Например, при добавлении к воде метанола (50%) порядок по эмульгатору полимеризации стирола снижался до 0,2 [37].

Однако увеличение растворимости мономера в воде не всегда приводит к возрастанию роли гомогенной нуклеации и уменьшению n . Так, при сополимеризации метилакрилата (МА) с водорастворимыми акриламидом или метакриламидом (МА) порядок по эмульгатору ниже, чем в случае гомополимеризации МА [38–40]. По мнению авторов цитируемых работ, этот эффект связан с возможностью обрыва олигомерных радикалов в водной фазе и с уменьшением скорости растворной полимеризации в присутствии указанных амидов вследствие высоких скоростей квадратичного обрыва.

Поскольку величина порядка полимеризации по эмульгатору определяется конкуренцией различных механизмов формирования ПМЧ, то n , должен зависеть и от условий реакции, влияющих на соотношение скоростей гомогенной и мицеллярной нуклеации. Например, найдена зависимость порядка по эмульгатору от температуры и концентрации инициатора (рис. 1) [39, 40]. Если возможен бимолекулярный обрыв цепи в водной фазе, то уменьшение скорости инициирования увеличивает время жизни радикалов в воде и создает условия для возникновения более длинных олигомеров и усиления роли гомогенной нуклеации.

Как и любой полимеризационный процесс, полимеризация в эмульсии протекает в несколько основных стадий (зарождение, рост и обрыв цепи). С учетом топохимических особенностей этой реакции все вещества, используемые в качестве инициаторов полимеризации, могут быть разбиты на два класса в зависимости от их растворимости в воде. Наиболее часто используют водорастворимые инициаторы: некоторые пероксиды и азосоединения, окислительно-восстановительные системы. Радикалы, образующиеся в водной фазе, проникают в мицеллы с мономером и в ПМЧ, где участвуют в реакциях роста и обрыва цепи. В связи с тем что в качестве эмульгаторов широко применяют анионные ПАВ, а первичные радикалы, возникающие при распаде таких инициаторов, как персульфаты калия или аммония, также имеют отрицательный заряд, вхождение их в мицеллы и ПМЧ затруднено вследствие электростатического отталкивания. Некоторые авторы предполагают превращение анион-радикалов SO_4^- в гидроксильные радикалы, инициирующие полимеризацию [5, 41]. Более вероятно присоединение первичных радикалов SO_4^- к молекулам мономера, растворенным в воде, с образованием олигомерных радикалов, способных проникнуть в мицеллу [6]. По мнению авторов работы [42], константа скорости вхождения олигомерного ион-радикала возрастает с увеличением числа мономерных звеньев вплоть до диффузионно контролируемого предела при некоторой критической длине цепи, которая зависит от растворимости мономера в воде. Критическая длина цепи изменяется от 3 (в случае стирола) до 40 и 200 (при полимеризации ММА и акрилонитрила соответственно).

Скорость инициирования персульфатами часто увеличивается с ростом концентрации эмульгатора, что объяснялось взаимодействием между ними [5, 43–45].

В работе [46] найдено, что зависимость скорости распада персульфата калия от концентрации эмульгатора (лаурисульфата натрия) экстремальна. Максимум этой зависимости находится в области ККМ и обусловлен, по мнению авторов, балансом количества молекулярных и мицеллярных форм продукта взаимодействия инициатора с эмульгатором.

С ростом pH среды скорость распада персульфатов снижается. Применение органических пероксидов затруднено из-за их ограниченной водорастворимости. Имеются данные об использовании водорастворимых азосоединений в качестве инициаторов [47]. Для эмульсионной полимериза-

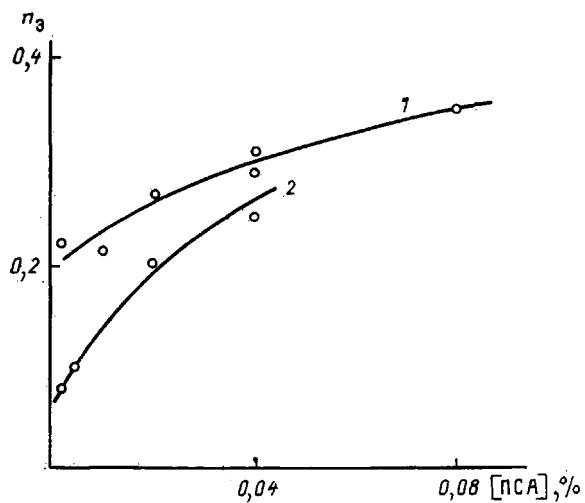


Рис. 1. Зависимость порядка реакции по эмульгатору (лаурилсульфату натрия) от концентрации инициатора при эмульсионной сополимеризации МА с МАА (1) и акриламидом (2) при 60°. [МА] = 19%; [акриламид] = [МАА] = 1%. ПСА — персульфат аммония

ции при относительно низких температурах целесообразно использовать окислительно-восстановительные системы, один из компонентов которых растворим в мономере, а другой — в водной фазе. Примеры редокс-систем приведены в монографиях [5, 6, 48].

Дискуссионным является вопрос о механизме инициирования эмульсионной полимеризации маслорастворимыми инициаторами. Во многих случаях полимеризация под действием таких инициаторов описывается теми же кинетическими закономерностями, что и для водорастворимых инициаторов [45, 49]. Однако согласно мицеллярной теории, при использовании маслорастворимых инициаторов полимеризация должна протекать с очень низкой скоростью с образованием низкомолекулярных продуктов или вообще не наблюдаться [23]. Это связано с тем, что радикалы, образующиеся при распаде инициатора, находящегося в частице малого размера, могут быстро прореагировать друг с другом. Для преодоления этого противоречия необходимо предположить, что один из первичных радикалов выходит из частицы в водную фазу [6]. Выход может произойти за счет диффузии или в результате передачи свободной валентности на молекулу эмульгатора с последующей заменой радикала эмульгатора на его молекулу из водной фазы [50, 51]. Поскольку далеко не при каждом акте распада инициатора один из радикалов может успеть выйти из частицы до их рекомбинации, следует ожидать низкую эффективность инициирования маслорастворимым инициатором. По оценкам, приведенным в работе [52], эта величина в случае инициирования эмульсионной полимеризации ДАК равна 0,04.

В рамках теории микрэмульгирования полагают, что выхода радикала из частицы не происходит, а эффективное протекание эмульсионной полимеризации с маслорастворимым инициатором возможно, если образующиеся радикалы быстро фиксируются в полимерной матрице. Согласно [23], полимеризация происходит в поверхностном слое ПМЧ, в котором и фиксируются радикалы.

Кроме того, необходимо иметь в виду, что некоторые маслорастворимые инициаторы в определенной степени дифильны. Поэтому инициирование эмульсионной полимеризации бутилметакрилата под действием ДАК осуществляется за счет части инициатора, растворенной в водной фазе (6,9% от первоначальной концентрации) [50].

Маслорастворимый инициатор находится не только в мицеллах, содержащих мономер, или в ПМЧ, но и в каплях мономера, где также возможна полимеризация. Такой точки зрения придерживаются авторы работы

[53]. По их данным молекулы ДАК в присутствии некоторых мономеров, в частности ММА, практически не переносятся из капель к мицеллам, и поэтому цепь в мицеллах не растет. Они считают, что в случае маслорасторимых инициаторов независимо от природы эмульгатора и растворимости мономера в воде процесс инициируется и полимеризация происходит в основном в каплях мономера. Однако этот вывод противоречит общепризнанному в настоящее время мнению, в соответствии с которым полимеризация в каплях играет незначительную роль, так как скорость процессов, протекающих по эмульсионному механизму, значительно выше скорости полимеризации в массе [54]. Вывод о незначительном вкладе полимеризации в каплях мономера в случае систем с малорастворимым инициатором сделан на основе анализа механизма реакции обрыва цепи [55]. С применением радиохимической методики было найдено, что при эмульсионной полимеризации бутилметакрилата, инициированной ДАК, обрыв цепи происходит путем диспропорционирования растущего и первичного радикалов в ПМЧ, в то время как в гомогенных условиях и при реакции в каплях мономера была бы возможна частичная рекомбинация макрорадикалов.

Важной характеристикой эмульсионной системы является порядок реакции по инициатору n_i . Согласно мицеллярной теории, эта величина, как видно из уравнения (1), равна 0,4 и не зависит от природы компонентов системы. Такая зависимость скорости и количества латексных частиц от концентрации инициатора обычно наблюдается при эмульсионной полимеризации неполярных плохо растворимых в воде мономеров, например стирола. В случае более водорастворимых мономеров n_i увеличивается и находится в интервале значений 0,4–1,0 [56]. При полимеризации акрилатов порядок по инициатору по данным многих авторов близок к 0,5 [6, 33, 48], что связывают с протеканием реакции одновременно в водной фазе и в мицеллах. Известны случаи более сильного влияния инициатора на эмульсионную полимеризацию, причем увеличение скорости с ростом концентрации инициатора часто наблюдается без соответствующего увеличения числа латексных частиц [57]. Это свидетельствует о росте количества радикалов в частицах. Как отмечалось ранее, согласно классическим представлениям, ПМЧ может содержать только один растущий радикал или ни одного. Это следует из постулирования мгновенной скорости обрыва в частице латекса при вхождении в нее второго радикала. Если же предположить, что в некоторых условиях скорость обрыва не столь велика, то в частице возможно сосуществование двух и более радикалов [58].

Причинами медленного обрыва могут быть высокая вязкость реакционной среды в ПМЧ, содержащей уже на ранних стадиях значительный процент полимера, и достаточно большие размеры (>100 нм) латексных частиц, также способствующие снижению вероятности обрыва цепи [6, 58]. Кроме того, медленный обрыв наблюдается в некоторых специальных условиях, приводящих к снижению подвижности радикалов в частицах. Например, при использовании инициаторов с поверхностно-активными свойствами и когда радикалы оказываются локализованными в адсорбционных слоях эмульгатора, были найдены завышенные значения \bar{n} , увеличивающиеся с ростом концентрации инициатора и обусловливающие высокий порядок скорости реакции по инициатору [59]. В работах [39, 40] показано, что n_i принимает различные значения в разных областях концентраций инициатора.

Зависимость скорости эмульсионной полимеризации МА от концентрации ПСА в логарифмических координатах представляется ломаной линией (рис. 2). В области низких концентраций ПСА ($<10^{-4}$ вес. %, 60°) $n_i \approx 0,4$. Затем n_i увеличивается до 0,64 и при $[\text{ПСА}] > 0,025$ вес. % вновь уменьшается. Высокое значение n_i в средней области концентраций инициатора авторы объясняют увеличением числа радикалов в частице и проявлением гель-эффекта. Существование нескольких радикалов возможно лишь в ПМЧ достаточно больших размеров, которые могут возник-

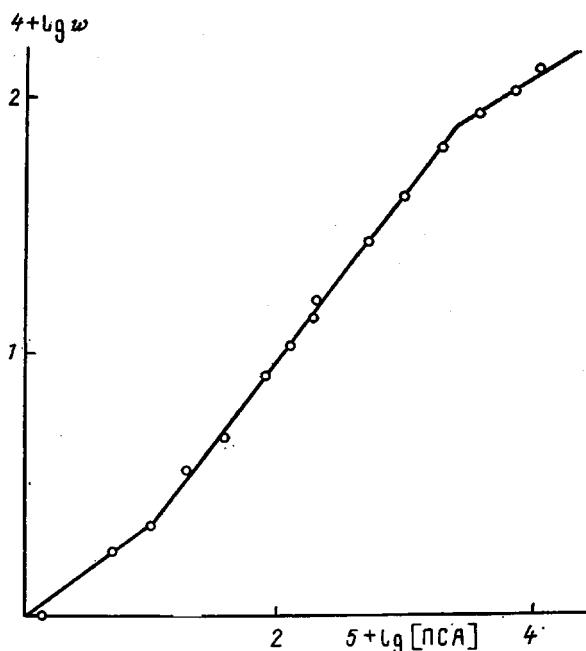


Рис. 2. Зависимость скорости эмульсионной полимеризации МА от концентрации инициатора при 60°. [МА]=20%; эмульгатор – лаурилсульфат натрия (0,4 вес.%)

нуть при низких скоростях инициирования. Однако величина n_k зависит от частоты попадания радикалов в ПМЧ и увеличивается с ростом скорости инициирования. Таким образом, поскольку вероятность существования в латексной частице нескольких макрорадикалов и возникновения гель-эффекта определяется факторами, противоположно зависящими от концентрации инициатора, завышенные значения кинетического порядка по инициатору наблюдаются лишь в определенном диапазоне концентраций ПСА.

В настоящее время считается общепризнанным, что реакция роста цепи при эмульсионной полимеризации протекает в основном в ПМЧ. Поэтому скорость этой реакции зависит от количества латексных частиц и числа свободных радикалов в них, константы скорости реакции роста цепи и концентрации мономера в ПМЧ. Обычно полагают, что константа скорости реакции роста при эмульсионной полимеризации имеет такое же значение, как и при реакции в массе или в растворе. В связи с этим полимеризацию в эмульсии рассматривают как один из методов экспериментального определения k_p [60, 61]. Тем не менее в ряде случаев найдены значительные расхождения, связанные, по-видимому, с неопределенностью величины \bar{n} и некоторых других параметров эмульсионной системы, знание которых необходимо для нахождения константы скорости роста цепи [54]. О возможных отличиях среднего числа радикалов в латексных частицах от значения 0,5 ранее уже упоминалось.

Концентрация мономера в ПМЧ зависит от соотношения скоростей полимеризации и поступления мономера в частицы из капель, а также величины межфазного напряжения на границе мономер – вода, снижающегося при увеличении полярности мономера [5, 30]. Проведенные исследования показали, что в ПМЧ в ходе полимеризации при наличии капель мономера устанавливается, как правило, его равновесная концентрация, которая в случае полярных мономеров выше, чем при полимеризации стирола, и возрастает с увеличением гидрофильности мономера [5]. Однако по данным авторов работы [25], концентрацию мономера в ПМЧ нельзя считать постоянной и не зависящей от условий полимеризации. В работах [6, 56] отмечается, что этот вывод до некоторой степени обоснован для полимеризации акриловых мономеров, в случае которых возможно

отклонение от равновесности вследствие высоких скоростей реакции роста цепи.

Вопрос о концентрации мономера в ПМЧ тесно связан с механизмом массопереноса. Поступление мономера в латексные частицы возможно не только в результате его диффузии через водную фазу из капель мономера, но и при непосредственном контакте ПМЧ с каплями и друг с другом [25, 62]. В литературе существуют различные точки зрения по вопросу о зоне протекания реакции роста цепи. Согласно мицеллярной теории, реакция идет во всем объеме ПМЧ. В работе [63] было показано, что при эмульсионной полимеризации изопрена поверхность ПМЧ остается постоянной. Этот факт и постоянство скорости полимеризации в широком диапазоне конверсий привели авторов к заключению, что полимеризация происходит в адсорбционном слое эмульгатора на поверхности ПМЧ. По мере роста ПМЧ адсорбционный слой перемещается в направлении водной фазы, оставаясь все время на поверхности частиц. В настоящее время мнение большинства исследователей сводится к тому, что такой механизм роста реализуется лишь в специальных случаях [6].

Позднее была предложена гетерогенная модель эмульсионной полимеризации [64, 65], согласно которой растущая ПМЧ состоит из ядра, обогащенного полимером, и оболочки, насыщенной мономером и являющейся основным местом протекания реакции. Реакция в оболочке более вероятна при затравочной полимеризации.

Поскольку в зоне реакции при эмульсионной полимеризации устанавливается равновесная, не изменяющаяся в течение второй стадии процесса концентрация мономера, это предполагает, что скорость полимеризации не зависит от общего содержания мономера в системе [6]. Однако в ряде работ показано, что такая зависимость существует и носит экстремальный характер [39, 40, 66, 67]. В рамках теории микроэмulsionирования ее объясняют образованием при увеличении концентрации мономера большого количества макро- и микрокапель, которые могут стать местом формирования латексных частиц. Использованного количества эмульгатора оказывается недостаточно для их эффективной стабилизации, что приводит к коагуляции с уменьшением числа ПМЧ и скорости полимеризации.

Характерные особенности при эмульсионной полимеризации имеет и реакция обрыва цепи. Согласно классическим представлениям, обрыв происходит при проникновении радикала из водной фазы в ПМЧ, уже содержащую растущий радикал. При этом определяющим моментом является не скорость взаимодействия радикалов, а частота их попадания в латексные частицы. Среднее количество радикалов в ПМЧ в таких условиях равно 0,5. Ранее уже отмечалось, что в эмульсионных системах могут реализовываться условия, при которых обрыв цепи происходит с относительно низкой скоростью. При этом в латексных частицах возможно одновременное присутствие нескольких растущих радикалов, взаимодействие между которыми происходит в условиях высокой вязкости, приводящих к возникновению гель-эффекта. В случае эмульсионной полимеризации высокое содержание полимера и обусловленная им вязкость достигаются в ПМЧ на начальных стадиях реакции. Поэтому гель-эффект зависит от глубины превращения не так сильно, как в случае полимеризации в массе [68]. Величина гель-эффекта растет при увеличении объема латексных частиц и скорости инициирования.

Первичные радикалы при эмульсионной полимеризации образуются, как правило, в воде, где они претерпевают несколько актов роста, прежде чем попадают в мицеллу или ПМЧ. Поэтому обрыв цепи возможен и при взаимодействии олигомерных радикалов в водной фазе, которое, однако, обычно не учитывается. В работе [42] проведена оценка вероятности такого обрыва и показано, что она достаточно велика только при высокой скорости инициирования в случае мономеров с низкой растворимостью в воде и малой величиной константы скорости роста цепи. При этом полагали, что константа скорости вхождения радикала в частицу равна нулю у первичного радикала SO_4^{2-} и возрастает с увеличением степени полимеризации. На основе проведенного анализа был сделан вывод, что для

рассмотренных мономеров (стирол, ММА, винилацетат, винилхлорид, акрилонитрил) квадратичный обрыв в водной фазе следует учитывать лишь при полимеризации стирола и в значительно меньшей степени – ММА. В случае акриловых мономеров, характеризующихся более высокой константой скорости роста цепи и лучшей растворимостью в воде, он, по-видимому, отсутствует. Однако проведенная в работе [42] полукачественная оценка вероятности обрыва радикалов в воде представляется недостаточно строгой, чтобы на ее основе можно было сделать однозначные выводы. Предположение о существовании такого обрыва позволило объяснить многие кинетические закономерности, найденные при эмульсионной полимеризации МА и бутилакрилата (БА) [38–40]. Авторы работы [42] исходили только из мицеллярного механизма, тогда как при полимеризации акриловых мономеров следует учитывать и гомогенную нуклеацию. При этом с увеличением растворимости мономеров в воде должно увеличиваться время жизни олигомерных радикалов, так как потеря растворимости с образованием зародыша ПМЧ достигается ими при более высоких степенях полимеризации.

Квадратичный обрыв в водной фазе играет еще большую роль при сополимеризации гидрофобного и гидрофильного мономеров. В этом случае олигомерные радикалы, образующиеся в воде, обогащены гидрофильным мономером. Поэтому они лучше растворимы в воде и труднее проникают в мицеллы, наполненные в основном гидрофобным мономером. Для таких пар мономеров не выполняется положение о зависимости скорости вхождения радикала в частицу от степени полимеризации, являющееся основополагающим для анализа, проведенного в работе [42]. В результате увеличивается время пребывания радикала в водной фазе и возрастает роль квадратичного обрыва радикалов, как это предполагается при сополимеризации МА и БА с акриламидом или МАА [34, 38–40].

Особый интерес представляют исследования эмульсионной сополимеризации, позволяющей регулировать кинетику процесса и свойства полимерных эмульсий. Несмотря на то что эмульсионную сополимеризацию на практике используют довольно часто, известно сравнительно мало работ, посвященных изучению ее кинетики и механизма. В настоящем обзоре приводятся в основном новые данные, касающиеся кинетических особенностей процессов образования акриловых эмульсий и влияния на них водной фазы, состава мономеров в месте протекания полимеризации, реакционной способности мономеров, их водорастворимости, а также стабильности полимерного латекса.

При эмульсионной сополимеризации гидрофобных мономеров с частично растворимыми в воде мономерами кинетика и механизм процесса осложняются из-за образования частиц по гомогенному механизму. При этом рост цепи может происходить в разных местах.

Для анализа механизма реакции важное значение имеет знание констант сополимеризации. Если массоперенос в системе происходит путем диффузии, то вследствие различной растворимости мономеров в воде соотношение их концентраций в латексных частицах, диффузионном потоке и в каплях мономеров может различаться, что должно привести к отличию констант сополимеризации в эмульсии от соответствующих величин, наблюдаемых при реакции в массе или растворе. Однако межфазное сопротивление диффузионному потоку на границе мицелла – водная фаза, по мнению автора работы [69], будет меньше, чем на границе ПМЧ – водная фаза. Поэтому соотношение мономеров в мицеллах может соответствовать их соотношению в каплях, а в ПМЧ, образованных при флокуляции олигомерных радикалов в воде, оно существенно отличается. Таким образом, по мнению автора, если образование ПМЧ происходит преимущественно мицеллярным путем, то константы сополимеризации могут быть такими же, как и в массе. Следовательно, обнаруженное совпадение констант сополимеризации в массе и эмульсии в системе стирол – АН [70, 71] указывает либо на контактный способ массопереноса, либо на незначительный вклад гомогенной нуклеации, если мономер

поступает в частицы диффузионным путем. Указанные выводы, очевидно, справедливы только для взаиморастворимых мономеров.

Анализ литературных данных по эмульсионной сополимеризации мономеров, различающихся по растворимости в воде, проведенный в работе [69], позволил автору сделать вывод о том, что, несмотря на предположительную возможность изменения относительных активностей мономеров вследствие диффузионного контроля массопереноса мономеров, в большинстве случаев изменения констант сополимеризации не обнаружено. Тем не менее в ряде работ указывается на различие этих величин, полученных при реакции в массе (растворе) и эмульсии [5, 30]. Наблюдаемые при этом константы сополимеризации в эмульсионной системе являются эффективными величинами. Их сравнение с истинными значениями, определяемыми при сополимеризации в гомогенных условиях, позволяет установить особенности топохимии эмульсионного процесса. Например, в работе [40] показано существенное отличие констант сополимеризации МА с МАА в эмульсии от их значений для реакции в растворе (таблица). Из их сопоставления следует, что содержание МАА в зоне реакции в эмульсионных условиях выше, чем в среднем в реакционной среде. Учитывая, что основная часть МАА находится в водной фазе (константа распределения МАА между водой и МА равна 2,5) и растворимость его в МА весьма ограничена, авторы пришли к выводу о протекании сополимеризации в поверхностном слое латексной частицы, где может возникнуть высокая локальная концентрация МАА.

В случае акриламида, который характеризуется значительно более высокой константой распределения (9,4), относительное содержание амида в зоне реакции ниже, чем в исходном составе.

Важная роль водной фазы была подтверждена результатами исследования кинетики, размера частиц и состава сополимера при периодической эмульсионной сополимеризации ММА с этилакрилатом (ЭА) [74] и винилацетата (ВА) с БА [75, 76]. Для системы ММА – ЭА обнаружены экстремальные зависимости числа частиц и электропроводности эмульсии от конверсии. Моделирование с учетом распределения мономеров по фазам и набухания латексных частиц в мономерах позволило определить усредненную константу скорости роста и оценить изменение среднего числа радикалов в частице. В изученных условиях преобладающим механизмом образования частиц при сополимеризации ВА с БА авторы считают гомогенную или коагуляционную нуклеацию. Специфическое взаимодействие между гидрофильными частями поверхности латексных частиц и эмульгатором приводит к экстремальной зависимости скорости сополимеризации БА с акриловой кислотой от степени оксиэтилирования эмульгатора [77]. Причем порядок по эмульгатору является мерой адсорбции эмульгатора на поверхности частиц.

Недавно появилась серия работ [78–87], посвященная эмульсионной сополимеризации мономеров, сильно различающихся по растворимости в воде (АН и БА). Кинетика сополимеризации зависит от распределения мономеров между масляной и водной фазами (отношения [АН] : [БА]). Экспериментальные данные позволили сделать вывод о «полугетерогенности» эмульсионной системы. Состав сополимера зависит от степени превращения: <15% и >90% превращения сополимер обогащен АН,

Константы сополимеризации МА r_1 с акриламидом или МАА r_2 в гомогенных и эмульсионных условиях

Сомономер	Условия сополимеризации	r_1	r_2	Литература
МАА	Эмульсия	1,0	0,8	[40]
	Раствор	2,0	0,22	[72]
Акриламид	Эмульсия	1,8	0,3	[40]
	Раствор	0,05	1,3	[73]

а в промежуточной области – БА. По мнению авторов, основной причиной такой зависимости является разный механизм зарождения ПМЧ. В начале процесса основную роль играет гомогенная нуклеация с участием молекул АН, растворенных в воде. Затем процесс продолжается в ПМЧ, и за счет высокой концентрации БА в масляной фазе увеличивается его содержание в сополимере. В конце реакции из-за очень низкого содержания мономера в ПМЧ полимеризация в них практически останавливается. Гомополимеризация свободного АН, растворенного в воде, приводит к образованию полимера, который затем поглощается частицами латекса. Внешняя оболочка ПМЧ будет, таким образом, состоять в основном из ПАН. Состав сополимера является функцией соотношения мономеров, констант сополимеризации, концентрации мономеров в воде.

В присутствии смеси анионного и неионогенного эмульгаторов [86] обнаружено наличие двух типов мицелл в зависимости от соотношения концентраций эмульгаторов. С ростом концентрации анионного эмульгатора увеличение скорости сополимеризации АН с БА и уменьшение размеров ПМЧ наиболее заметно в определенных областях концентраций эмульгатора. Причем неионный эмульгатор не определяет механизм реакции, а лишь улучшает стабилизацию частиц.

Макрокинетика эмульсионной сополимеризации мономеров, обладающих различной растворимостью в воде, изучена на примерах тройных систем БА (АН, метакриловая кислота) – стирол – пиперилен [88]. Каждый из мономеров распределен по фазам, и кинетика определяется не только выбором инициатора и эмульгатора, но в большей степени изменением вязкости в ПМЧ и водной фазе, т. е. массопереносом макрорадикалов, образующихся в обеих фазах, к местам протекания сополимеризации.

На начальных степенях превращения сополимер, как и в случае описанной выше сополимеризации АН с БА, обогащен водорастворимым мономером, что свидетельствует о существенной роли гомогенной нуклеации.

Для изучения механизма сополимеризации в эмульсии был успешно использован метод ингибиравания. В работах [69, 89] в качестве ингибитора применяли кислород, который, как известно [60], ингибирует радикальные реакции по механизму сополимеризации. Характер влияния кислорода на кинетику полимеризации в эмульсии зависит от места его локализации в реакционной системе. Если кислород находится в обеих фазах или только в водной фазе, то наблюдаются индукционные периоды. Если он удален из водного раствора эмульгатора, но присутствует в мономере, то вместе с мономером он быстро солюбилизируется в мицеллах, нуклеация там прекращается, резко изменяется кинетика и состав сополимера. Процесс смещается в водную фазу, и растворимость мономера в воде становится определяющим фактором, влияющим на диффузию и состав мономерной смеси в месте протекания реакции. Найденные в такой системе величины констант сополимеризации отличаются от соответствующих величин при полимеризации в массе. Одной из причин этого, по мнению авторов, является малая адсорбционная насыщенность поверхности ПМЧ, образованной по механизму гомогенной нуклеации. С ростом концентрации эмульгатора скорость его адсорбции повышается, что может привести к изменению констант сополимеризации вплоть до обычных значений, соответствующих истинным относительным активностям мономеров. Таким образом, изменение концентрации эмульгатора в присутствии мицеллярного кислорода позволяет варьировать величины эффективных констант сополимеризации.

Использование бензохинона и дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) в условиях эмульсионной сополимеризации АН и БА [80] позволило сделать заключение о механизме реакции. На второй и третьей стадиях полимеризации на кинетику оказывает влияние не только исчезновение капель мономера, но и реакционная способность радикалов и (или) их концентрация. В присутствии маслорастворимого бензохинона сильно снижается скорость реакции, уменьшается размер латексных частиц и

увеличивается вклад гомополимеризации АН в воде, что сказывается на составе сополимера. Наличие ДФГГ в системе заметно увеличивает время нуклеации ПМЧ и количество частиц, уменьшая их размер.

Математическая модель поведения эмульсионной системы ММА – ПСА – лаурилсульфат натрия в присутствии кислорода разработана в работах [90, 91]. Модель учитывает механизм образования частиц, кинетику полимеризации в эмульсии, тепло- и массоперенос. Авторами предложен способ ограничения скорости тепловыделения и управления скоростью полимеризации путем введения в систему кислорода (без значительного снижения ММ полимера). Кроме того, высокая чувствительность реакции к кислороду позволяет применить метод для быстрого управления температурой в непрерывном реакторе смешения.

Из предыдущего изложения следует, что ингибиование реакции в эмульсии имеет свои особенности, связанные с распределением ингибиторов по разным фазам системы вследствие их различной растворимости в воде и мономере. Например, известный радикальный ингибитор 2,2,6,6-тетраметил-4-стеарилоксиперидин-1-оксил, нерастворимый в воде, не тормозит эмульсионную полимеризацию ММА [92], но приводит к появлению заметного индукционного периода полимеризации АН, так как нитроксил хорошо растворяется в водном растворе этого мономера. При полимеризации ММА и БМА в присутствии ДАК стабильный радикал, находясь в основном в органической фазе [93], тормозит в ней полимеризацию, в то время как инициирование происходит в воде.

Влияние нерастворимого в воде ингибитора на кинетику эмульсионной полимеризации зависит также от соотношения между временем жизни растущей цепи до взаимодействия ее с ингибитором и промежутком времени между попаданиями радикалов в ПМЧ [94]. Если ингибитор частично растворяется в воде, то его активность при эмульсионной полимеризации может быть значительно выше, чем при полимеризации в масле [95], так как зарождение активных радикалов происходит в водной фазе.

Из последних работ, обобщающих исследование в области эмульсионной (ко)полимеризации виниловых мономеров, следует отметить обзоры, посвященные современным представлениям микроэмульсионной полимеризации, позволяющей получать новые микролатексы с улучшенным комплексом свойств [96], обсуждению различных кинетических моделей и сопоставлению обычной реакции с инверсной и микроэмульсионной сополимеризацией [97], а также сравнению кинетических закономерностей обычной и радиационной эмульсионной полимеризации [98].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harkins W. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 6. P. 1428.
2. Smith W. V., Ewart R. H. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 6. P. 592.
3. Юрченко А. И., Минц С. М. // Докл. АН СССР. 1945. Т. 47. № 2. С. 106.
4. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М., 1974. С. 256.
5. Елисеева В. И., Иванчев С. С., Кучанов С. И., Лебедев А. В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М., 1976. 240 с.
6. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. Л., 1985. 280 с.
7. Кучанов С. И. // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 7. М., 1975. С. 167.
8. Chern C. S., Poehlein G. W. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1987. V. 25. № 2. P. 617.
9. Gardon J. L. // Rubber Chem. and Technol. 1970. V. 43. № 1. P. 74.
10. Gardon J. L. // J. Polymer Sci. A-1. 1968. V. 6. № 3. P. 643.
11. Fitch R. M. // J. Paint Technol. Engng. 1965. V. 37. № 1. P. 32.
12. Fitch R. M., Tsai C. H. // Polymer Colloids. N. Y., 1971. P. 73.
13. Roe C. P. // Industr. and Engng Chem. 1968. V. 60. № 9. P. 20.
14. Carra S., Morbidelle M., Storti G. // Proc. Intern. School Phys. Enrico Fermi. Bologna. 1985. P. 483.
15. Ugelstad J., Hansen F. K. // Rubber Chem. and Technol. 1976. V. 49. № 3. P. 536.
16. Hansen F. K., Ugelstad J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. № 8. P. 1953.
17. Bataille P., Van B. T., Pham Q. B. J. Polymer Sci. 1982. V. 20. № 3. P. 795.
18. Feeney P. J., Napper D. H., Gilbert R. G. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 11. P. 2992.

19. Robb I. D. // J. Polymer Sci. A-1. 1969. V. 7. № 9. P. 2665.
20. Ugelstad J., El-Aasser M. S., Vanderhoff J. M. // J. Polymer Sci. A-1. 1973. V. 11. № 8. P. 503.
21. Ugelstad J., Hansen F. K., Lange S. // Makromolek. Chem. 1974. B. 175. № 3. S. 507.
22. Никитина С. А., Грицкова И. А., Спиридонова В. А., Седакова Л. И., Малюкова Е. Б., Павлов А. В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 582.
23. Грицкова И. А., Седакова Л. И., Мурадян Д. С., Синекаев Б. М., Павлов А. В., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 2. С. 403.
24. Грицкова И. А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1979. 305 с.
25. Грицкова И. А., Седакова Л. И., Мурадян Д. С., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 3. С. 607.
26. Малюкова Е. Б., Егоров В. В., Зубов В. П., Грицкова И. А., Праведников А. Н., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 2. С. 375.
27. Симакова Г. А., Каминский В. А., Грицкова И. А., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 1. С. 151.
28. Царькова М. С., Грицкова И. А., Никитина Т. С., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2609.
29. Грицкова И. А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 188.
30. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии. М., 1980. 296 с.
31. Lee P. I. // Plast. and Polymer. 1971. V. 39. № 100. Р. 111.
32. Lee P. I., Longtrott R. M. // J. Appl. Polymer Sci. 1970. V. 14. № 5. Р. 1377.
33. Banerjee M., Konar R. S. // Polymer. 1986. V. 27. № 1. Р. 147.
34. Булкин Ю. И., Усачева Н. Н., Ломоносова Г. А., Трубников А. В., Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В., Зюбин Б. А. // Пласт. массы. 1989. № 12. С. 16.
35. Булкин Ю. И., Зюбин Б. А., Усачева Н. Н., Чаннова Г. К. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 213.
36. Gershberg D. // Proc. Amer. Inst. Chem. Engng – Inst. Chem. Engng Joint Meet. L., 1965. № 3. Р. 3.
37. Okamura S., Motogama T. // J. Polymer Sci. 1962. V. 58. № 166. Р. 221.
38. Кожевников Н. В., Трубников А. В., Гольдфейн М. Д., Зюбин Б. А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 212.
39. Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В., Трубников А. В., Цыганова Т. В., Бугреева Л. Р. // Некоторые проблемы химической физики. Ч. 2. Саратов, 1990. С. 13.
40. Кожевников Н. В., Гольдфейн М. Д., Зюбин Б. А., Трубников А. В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1272.
41. Blackley D. C. Emulsion Polymerizations. Theory and Practice. L., 1975. Р. 163.
42. Hawkett B. S., Napper D. H., Gilbert R. G. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. № 12. Р. 3173.
43. Виноградов П. А., Одинцова Л. П., Шитова А. А. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 1. С. 98.
44. Волков В. А., Каюда Т. В. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 11. С. 862.
45. Capek J., Barton J., Karpatova A. // Makromolek. Chem. 1987. B. 188. № 4. S. 703.
46. Georgescu C. S., Butucca V., Sarbu A., Sonesku A., Denconescu J. // Prague Meet. Macromolec. 31th Microsimp. Polyvinylchloride. Prague, 1988. Р. 32.
47. Brietenbach J. W., Kuchnar K., Fritze H., Tarnavieski H. // Brit. Polymer J. 1970. V. 2. Р. 13.
48. Купер У. // Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров/Под ред. Джэнкинса А., Ледвиса А. М., 1977. С. 208.
49. Медведев С. С. Кинетика и механизм образования макромолекул. Л., 1968. С. 5.
50. Barton J., Karpatova A. // Makromolek. Chem. 1987. B. 188. № 4. S. 693.
51. Almgren M., Grieser F., Thomas J. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. Р. 279.
52. Al-Shahib W. A.-G., Dunn A. S. // Polymer. 1980. V. 21. № 4. Р. 429.
53. Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. М. // Арм. хим. журн. 1987. Т. 40. № 1. С. 10.
54. Павлюченко В. Н., Иванчев С. С. // Реакции в полимерных системах/Под ред. Иванчева С. С. Л., 1987. С. 84.
55. Barton J., Capek J., Juranicova V., Riedel S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1986. № 7. S. 521.
56. Павлюченко В. Н., Иванчев С. С. // Acta Polymérica. 1983. В. 34. № 39. S. 521.
57. Луховицкий В. И., Поликарпов В. В. Технология радиационной эмульсионной полимеризации. М., 1980. 60 с.
58. Gardon J. L. // J. Polymer Sci. A-1. 1968. V. 6. № 3. Р. 665.
59. Павлюченко В. Н., Иванчев С. С., Бырдина Н. А., Алексеева З. М., Лесникова Н. В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 3. С. 641.
60. Вагдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. М., 1966. С. 112.
61. Paoletti K. P., Billmeyer F. W. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 5. Р. 2049.
62. Малюкова Е. Б., Грицкова И. А., Павлов А. В. // Тр. Моск. ин-та тонкой хим. технологии. 1973. Т. 3. № 1. С. 111.
63. Шейкер А. П., Медведев С. С. // Докл. АН СССР. 1954. Т. 97. № 1. С. 111.
64. Grancio M., Williams D. // J. Polymer Sci. A-1. 1970. V. 8. № 9. Р. 2617.
65. Kensch P., Price J., Williams D. // J. Macromol. Sci. Chem. 1973. V. 7. Р. 623.
66. Холковская И. М., Мамонова Е. Б., Симакова Г. А., Даутян А. Г., Грицкова И. А., Праведников А. Н. Черкассы. 1983. 16 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 12.10.83, № 1001 хп-Д83.

67. Грицкова И. А., Малюкова Е. Б., Симакова Г. А., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 14.
68. Friis N., Hamielec A. E. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1975. V. 16. № 1. P. 192.
69. Багдасарян Г. П. Дис.... канд. хим. наук. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1984. 154 с.
70. Guilett J. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1980. В. 1. № 11. S. 697.
71. Guilett J. // Acta Polymerica. 1981. В. 32. № 10. S. 593.
72. Хэм Д. Сополимеризация. М., 1971. 616 с.
73. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. 1224 с.
74. Capek J. // Acta Polymerica. 1988. В. 39. № 5. S. 221.
75. Kong X. Z., Pichot C., Guilett J. // Europ. Polymer J. 1988. V. 24. № 5. P. 485.
76. Bataille P., Bourassa H. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. 1989. V. 27. № 1. P. 357.
77. Romantov Al., Georgescu E., Dumitresku G. // IUPAC Macro'83. Bucharest, 1983. Abstrs. Sect. I. P. 616.
78. Johnson M., Karmo T. S., Smith R. R. // Europ. Polymer J. 1978. V. 14. P. 409.
79. Capek J., Barton J., Orolinova E. // Acta Polymerica. 1985. В. 36. № 4. S. 187.
80. Capek J., Barton J. // Chem. Papers. 1986. V. 40. № 1. P. 45.
81. Capek J. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1986. V. 51. № 11. P. 2546.
82. Capek J., Barton J., Tuan Le Guang, Svoboda V., Novotky V. // Makromolek. Chem. 1987. В. 188. № 7. S. 1723.
83. Capek J., Tuan Le Guang // Makromolek. Chem. 1986. В. 187. № 9. S. 2063.
84. Capek J., Mlynarova M., Barton J. // Makromolek. Chem. 1988. В. 189. № 2. S. 341.
85. Capek J., Mlynarova M., Barton J. // Acta Polymerica. 1988. В. 39. № 3. S. 142.
86. Capek J., Mlynarova M., Barton J. // Chem. Papers. 1988. V. 42. № 6. P. 763.
87. Capek J. // Makromolek. Chem. 1989. В. 190. № 4. S. 789.
88. Рафиков С. Р., Леплягин Г. В., Антонова Л. Ф. // Тез. докл. I Всесоюз. симпоз. по макроскоп. кинетике и хим. гидродинамике. Алма-Ата, 1984. Т. 2. Ч. 1. С. 67.
89. Иванчев С. С., Багдасарян Г. П., Павлюченко В. Н. // Докл. АН ССР. 1984. Т. 275. № 3. С. 653.
90. Louie B. M., Chiu Wen Yen, Soong D. S. // J. Appl. Polymer Sci. 1985. V. 30. № 8. P. 3189.
91. Louie B. M., Franaszek T., Pho T., Chiu Wen Yen, Soong D. S. // J. Appl. Polymer Sci. 1985. V. 30. № 9. P. 3841.
92. Barton J., Juranicova V. // Makromolek. Chem. 1989. В. 190. № 4. S. 763.
93. Barton J., Juranicova V. // Makromolek. Chem. 1989. В. 190. № 4. S. 769.
94. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., 1974. С. 216.
95. Гладышев Г. П., Попов В. А., Пеньков Е. И. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 9. С. 1945.
96. Candan F. // J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1987. V. 84. № 9. P. 1095.
97. Poehlein G. W., Sehork F. // Polymer News. 1988. V. 13. № 8. P. 231.
98. Луховицкий В. И., Поликарпов В. В. // Acta Polymerica. 1985. В. 36. № 5. S. 255.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

M. D. Gol'dfein, N. V. Kozhevnikov, A. V. Trubnikov

**KINETICS AND MECHANISM OF FORMATION
OF POLYMER EMULSIONS ON THE BASE
OF (METH)ACRYLATES**

S u m m a r y

Literature data and authors results related with the study of features of kinetics, mechanism and topochemistry of formation of polymer emulsions from vinyl monomers are reviewed. The main attention is paid to (co)polymerization of (meth)acrylates. The dependences of the process rate, number and size of latex particles, composition of a (co)polymer on temperature, initiator and emulsifier concentrations, monomers nature and ratio in reaction mixtures are analysed. Mechanism and topochemistry of chains arising, propagation and termination and formation of latex particles are related with the degree of solubility of monomers in water, their intermixing and water phase effect. Reasons of the difference between copolymerization constants in emulsion and in bulk (or in solution), oxygen effect in emulsion (co)polymerization and possibilities to use the inhibition method to study the kinetics and mechanism of formation of polymer emulsions are discussed.