

УДК 678.7

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СУСПЕНЗИИ СО СЛОЖНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ЧАСТИЦ

Н.И. Прокопов[@], д.х.н., профессор

И.А. Грицкова, д.х.н., профессор

А.Ю. Гервальд, к.х.н., доцент

М.С. Балашов, студент

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва 119571, Россия*

[@]Автор для переписки, e-mail: prokopov@mitht.ru

В настоящем обзоре приведена классификация полимерных частиц различного состава со сложной морфологией. Рассмотрены методы из изучения. Обобщены и проанализированы методы гетерофазной полимеризации, используемые для синтеза композиционных полимерных частиц с различной морфологией. Выявлены факторы, оказывающие влияние на свойства полимерных частиц.

Ключевые слова: композиционные полимерные частицы, мультикомпонентные частицы, морфология полимерных частиц, эмульсионная сополимеризация, затравочная полимеризация, методы изучения структуры гетерофазных частиц.

COMPOSITE POLYMER SUSPENSIONS WITH COMPLEX PARTICLE MORPHOLOGY

N.I. Prokopov[@],

I.A. Gritskova,

A.Yu. Gervald,

M.S. Balashov

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow 119571, Russia*

[@]Corresponding author e-mail: prokopov@mitht.ru

The review is dedicated to the synthesis of composite polymer suspensions with complex particle morphology. Authors attempted to summarize effects of polymerization conditions on particle morphology. The significance of further investigations in the field of composite polymer suspensions synthesis was shown. The main aspects of different monomers emulsion homopolymerization, affecting the polymer particle morphology, such as polymerization topochemistry, free energy of particle formation, the kind of monomer and others were discussed. The determination methods of polymer particles phase structure may be shown to be classified as direct and indirect. The most frequently used investigation methods of suspension particles

morphology viz electron microscopy, soap titration technique and film forming were described. General techniques of composite polymer particle synthesis, such as emulsion copolymerization and seed polymerization, were given and considered in detail. Advantages and disadvantages of each method were listed. Determination of particle morphology, using thermodynamic approach, was discussed. Obtained composite polymer particles were found to be classified into two large groups: non-uniform composite gradient particles and heterophase particles.

Keywords: composite polymer particles, multicomponent particles, polymer particle morphology, emulsion polymerization, seed polymerization, investigation methods of heterophase particles structure.

Введение

Несмотря на относительно длительное время существования промышленного производства эмульсионных каучуков и латексов, ассортимент выпускаемых полимерных суспензий претерпел незначительные изменения [1]. Это объясняется ограниченным количеством используемых в промышленных масштабах мономеров: стирол, бутадиен, изопрен, винилиденхлорид, хлоропрен (гидрофобные мономеры); акриловая кислота, метакриловая кислота, метил-, этил- и бутилметакрилаты, винилацетат, акрилонитрил (гидрофильные мономеры). Ограничено и количество методов синтеза полимерных суспензий: периодическая, непрерывная и полунепрерывная эмульсионная и суспензионная полимеризации.

Исследования в области синтеза полимерных суспензий со сложной морфологией частиц начали интенсивно развиваться в середине сороковых годов прошлого века после появления качественной [2] и количественной [3] теорий эмульсионной полимеризации.

Из-за ограниченных возможностей получения полимерных суспензий с необходимым комплексом свойств традиционными методами идет постоянный поиск новых методов их синтеза, соответствующих современным требованиям промышленности.

Одним из таких методов является синтез полимерных суспензий с различной морфологией частиц. Этот метод синтеза позволяет:

- направленно изменять структуру и физико-механические свойства полимерных материалов [4];
- регулировать концентрацию функциональных групп на поверхности частиц полимерных суспензий [5];
- создавать полимерные суспензии с разным диаметром частиц, узким распределением по размерам и поверхностью определенного строения.

Это направление особенно перспективно для применения полимерных суспензий в медицине, биотехнологии и др. [6].

Первые исследования по созданию композиционных полимерных частиц были выполнены более 60 лет назад. Полученные результаты стали темой многих статей [7] и патентов [8]. Однако до сих пор остается дискуссионным вопрос о механизме формирования частиц с различной морфологией [9], зависимости между их фазовой организацией и условиями синтеза [10].

В настоящей работе предпринята попытка обобщить положения о влиянии условий полимеризации на морфологию полимерных частиц.

1. Эмульсионная гомополимеризация мономеров различной природы

В литературе принято считать, что при эмульсионной полимеризации (ЭП) мономеров образование полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) может происходить по трем механизмам:

- из мицелл эмульгатора, солюбилизующих мономер [2];
- из олигорадикалов, образующихся при полимеризации мономера в водной фазе и выпавших в воду после достижения определенной критической молекулярной массы [11];
- из микрокапель мономера, образовавшихся в результате дробления мономера и его самопроизвольного микроэмульгирования [12].

Дискуссия о механизме образования ПМЧ до сих пор широко продолжается в литературе [13]. Не существует единого мнения и о топохимии ЭП: протекает ЭП в объеме частиц или в их поверхностном слое, гомогенны ли ПМЧ при различных степенях конверсии, как распределяются макромолекулы в объеме частицы, где локализован процесс полимеризации и какое влияние на структуру частиц и кинетику процесса оказывают поверхностные слои ПМЧ.

В качестве модели обычно рассматривают эмульсионную полимеризацию стирола, поскольку этот мономер образует с полимером термодинамически устойчивые растворы, и кажется обоснованным полагать, что стирол равномерно распределяется в объеме растущих частиц, и они остаются гомогенными на протяжении всей полимеризации. Однако при рассмотрении топохимии ЭП стирола Медведев и сотр. предположили [14], что полимеризация предпочтительно протекает в адсорбционных слоях ПМЧ, где концентрация мономера высока и постоянна до относительно высоких степеней конверсий.

В поддержку этой концепции авторы [14] приводили следующие аргументы:

1. Зависимость конверсия–время при эмульсионной полимеризации стирола имеет линейный характер до конверсий 60%, в то время как концентрация мономера в ПМЧ уменьшается приблизительно в 2 раза, поскольку капли мономера исчезают при 30%-ной конверсии. Это противоречит основному уравнению Смита-Эварта для скорости эмульсионной полимеризации (R_p), в соответствии с которым R_p на стационарной стадии процесса пропорциональна константе скорости роста (K_p), концентрации мономера в частице (M_p) и числу ПМЧ (N) в водной фазе:

$$R_p = \frac{K_p M_p N}{2} \quad (1)$$

Скорость полимеризации в интервале конверсий 30–60% будет оставаться постоянной только в том случае, если концентрация мономера в зоне реакции постоянна, а это возможно, если предположить, что реальное место протекания полимеризации – оболочка ПМЧ, где концентрация стирола будет постоянной, независимой от возрастания конверсии мономера;

2. Термодинамические оценки свободной энергии образования частиц, если предположить, что фрагменты макромолекул (петли и концы) расположены в водной фазе [15] (рис. 1А), показали, что такое строение ПМЧ маловероятно [16]. Более вероятно, что макромолекулы располагаются в центре латексной частицы (рис. 1Б) В таком случае реализуется максимальный вклад в свободную энергию Гиббса конформационной энтропии и нивелируется отрицательное влияние положительной энтальпии смешения сегментов полистирола (ПС) с водой.

Таким образом, раствор мономера и полимера в ПМЧ оказывается концентрационно неоднородным (рис. 1Б). В центре частицы концентрация мономера понижена и определяется

конформационным состоянием макромолекулярной цепи, которая, в свою очередь, связана с парным параметром взаимодействия мономера и полимера. Большое количество молекул мономера сосредоточено в приповерхностном слое ПМЧ. Очевидно, что «граница концентрационной неоднородности» в такой системе является диффузной и между «ядром и оболочкой» происходит достаточно интенсивный диффузионный обмен молекулами мономера.

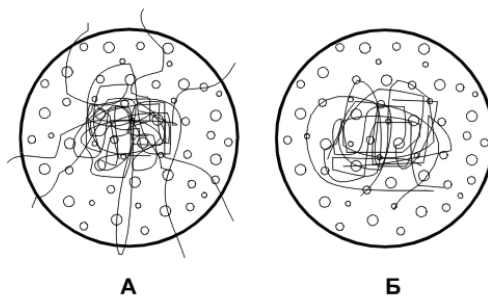


Рис. 1. Модели ПМЧ.

3. При образовании частиц со структурой «ядро–оболочка» при проведении затравочной сополимеризации стирола и бутадиена, взятого в количестве 1% в расчете на стирол, было высказано предположение о том, что бутадиен располагается преимущественно в оболочке частицы.

Модель, предложенная Вильямсом, явилась предметом острой дискуссии. В частности, ряд авторов считали, что для объяснения большинства экспериментальных результатов нет необходимости прибегать к гипотезе гетерогенного перераспределения мономера в частицах. Hamielec [17] объяснил результаты кинетических исследований Вильямса возрастанием среднего числа радикалов в частице, \bar{n} , с увеличением конверсии мономера. Napper [18] и Vanderhoff [19] предложили свои модели, не учитывающие гипотезу о градиенте концентраций мономера в ПМЧ. Согласно их моделям, радикалы, проникающие в растущую частицу, являются олигомерными и образуются они в водной фазе при реакции первичных радикалов с мономером. Олигомерные радикалы не адсорбируются на поверхности до тех пор, пока не достигнут достаточного размера, чтобы обладать необходимой поверхностной активностью. Они ориентируются концевой группой (например, в случае персульфата калия – SO_4^-) в сторону водной фазы, а их гидрофобная часть проникает в частицу. Предполагается, что олигомерные радикалы растут на поверхности частицы около активного центра. Макромолекулы в связи с низким трансляционным коэффициентом диффузии медленно перемещаются к ядру частицы под «давлением» вновь образующегося полимера. При этом они остаются «закрепленными» на поверхности за счет концевых групп SO_4^- . И только тогда, когда гидрофобность вновь образованного полимера становится значительной, макромолекулы вместе с концевыми группами SO_4^- «удаляются» с поверхности в объем частицы. Подобный качественный механизм объяснил экспериментальные результаты Вильямса, но был несостоятельным в случае систем, где важную роль играют реакции передачи на мономер [20].

Образование частиц с морфологией типа «ядро–оболочка» было подтверждено работами многих авторов. Так, Linne [21], Yang [22] и Fisher [23] с соавт, используя в качестве мономера дейтерированный стирол и метод рассеивания нейтронов для определения морфологии частиц при затравочной полимеризации стирола, пришли к выводу, что степень неоднородности частиц зависит от их относительных размеров и молекулярной

массы образующегося полимера. Максимальное разделение ядра и оболочки отмечается для систем, в которых отношение среднemasсовой молекулярной массы к квадрату диаметра частицы равно 0.1. Эти результаты интерпретируют как влияние эффекта «отталкивания» границы раздела фаз на конформацию макромолекул образующегося полимера.

Доказательства неоднородности структуры частиц были представлены данными, полученными при изучении полунепрерывной эмульсионной сополимеризации метилметакрилата с небольшими добавками других мономеров, которую проводили до глубоких конверсий (более 95%) [21]. Концентрацию свободных радикалов в частицах оценивали методом электронно-спинового резонанса, а концентрацию мономера – методом газовой хроматографии. По мнению авторов, существенная зависимость констант роста и обрыва цепи от размера ПМЧ является следствием наличия градиента концентрации радикалов и мономера в частицах.

Chern и Poehlein [24], используя метод Монте-Карло, показали, что якорный эффект концевых гидрофильных групп на поверхности полимерных частиц приводит к медленной диффузии полимерных цепей в объем частиц, что и обуславливает неоднородность распределения мономера и радикалов по объему частицы.

Полученные результаты привели к тому, что в кинетические уравнения полимеризации (Gilbert [25], Gonzalez-Ortiz [26] и Asua [27]), были введены величины концентрации мономера и радикалов, зависящие от расстояния от центра ПМЧ и времени. Методами численного моделирования для частиц полиметилметакрилата с размером 25 и 250 нм (иницирование полимеризации осуществляли персульфатом калия) установлено, что незначительная неоднородность в распределении мономера и радикалов возникает для маленьких частиц при очень высоких конверсиях (выше 95%, рис. 2А). Для частиц с размером 250 нм «гетерогенность» начинает значительно возрастать при конверсиях порядка 90% (рис. 2Б). Показано, что при таких глубоких конверсиях большинство свободных радикалов концентрируется возле поверхности, что связано в первую очередь с невозможностью их попадания в ядро частицы из-за диффузионных ограничений (высо-

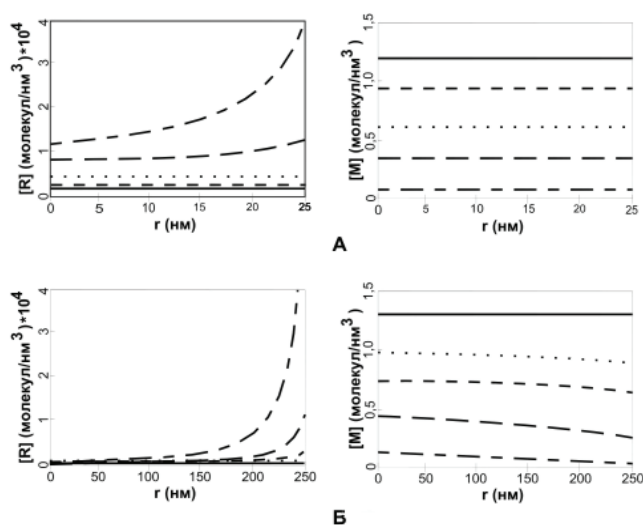


Рис. 2. Распределение концентраций мономера и радикалов как функция расстояния от центра частицы при различных конверсиях мономера:

А – маленькие частицы, Б – большие частицы.

Конверсии: (—)–99%, (–)–95%, (–·–)–90%, (····)–85%, (—)–80%.

кая вязкость). Высокая концентрация радикалов на или около поверхности ПМЧ приводит к истощению концентрации мономера в оболочке (в отличие от модели Вильямса). При этом, хотя кинетическая картина в данной модели и отличается от модели Вильямса, морфология образующихся частиц в обоих случаях одинакова.

2. Методы изучения структуры гетерофазных частиц

Методы идентификации фазовой структуры полимерных частиц делятся на прямые и косвенные (табл. 1).

Таблица 1. Методы изучения морфологии композиционных частиц

Методы	Тип	Системы изучения
Прямые	Просвечивающая электронная микроскопия Адсорбция эмульгатора Светорассеивание Диффузия нейтронов Рентгенография	Полистирол–бутадиен, полистирол–метилметакрилат, стирол–акрилаты, хлоропрен–алкил-акрилаты, винилацетат–бутил-акрилат, стирол–метилметакрилат, карбоксильные латексы
Косвенные	Стабилизация коллоидов (электролиты, температура) Реология Свойства пленок Коалесценция пленок Проницаемость	Винилацетат–бутилакрилат, метилметакрилат–бутил-акрилат, стирол–акрилаты, винилацетат–бутил-акрилат, полистирол–этилакрилаты

Рассмотрим наиболее часто используемые методы исследования морфологии латексных частиц более детально.

Электронная микроскопия. Метод изучения частиц со сложной морфологией, который позволяет получать конкретную, достоверную информацию о форме и структуре частиц. Наибольшее распространение получил метод селективного контрастирования полимеров. В качестве контрастирующих агентов используют бром [33] и тетраоксид осмия [34], которые взаимодействуют с ненасыщенными связями полимера; в ряде случаев – ацетат уранила или фосфоровольфрамовая кислота, которые селективно абсорбируются полярными полимерами. В случае акриловых эфиров этим процессам предшествует стадия химической модификации частицы – метод поверхностного омыления [35].

Методика препарирования, как правило, индивидуальна для каждой полимерной системы. Так, Kato [34] предложил оригинальный способ препарирования частиц АБС-пластиков. Он состоит в том, чтобы редиспергировать затвердевший латекс с тетраоксидом осмия в растворе, состоящем из агар-агарового геля и дисперсии полибутадиена. После сушки эти частицы смешивают с полибутадиеном, наносят на их поверхность тетраоксид осмия и проводят поиск оптимального среза.

Matsumoto [36] исследовал включения (домены) полистирола во внешней оболочке частиц полиэтилакрилата, используя УФ-излучение для увеличения контрастности изображения. Для сополимеров, обогащенных акриловыми эфирами, Kanig [37] использовал в качестве контрастирующего агента смесь гидразида с тетраоксидом осмия.

Метод адсорбционного титрования. Предложен Maron [38] и позволяет определить площадь, занимаемую молекулой эмульгатора в адсорбционном слое (A_m). Зная размер частиц, определяемый любым независимым методом, можно рассчитать A_m . Для данного эмульгатора A_m зависит природы полимера [39]. Например, Okubo и Matsumoto [40] показали, что A_m , занимаемые молекулой додецилбензолсульфоната натрия на по-

верхности частиц, полученных при сополимеризации стирола и метилакрилата при различных соотношениях мономеров, различаются – этот факт авторы связали со структурой образующихся частиц.

Для оценки фазовой структуры, формы и размеров микрофаз применяют физические методы, которые включают применение малоуглового рассеивания [41], рентгеновских лучей [42], а также тепловые нейтроны [43]. Рентгеновские лучи применимы для изучения полимеров, содержащих тяжелые атомы (хлор, бром), а для исследований, основанных на применении нейтронов, один из полимеров необходимо дейтерировать. Это ограничивает возможности методов. Их преимуществом является более высокая, чем в оптических методах, разрешающая способность, так как длина волн рентгеновских лучей (около 1.5 Å) и тепловых нейтронов (около 10-15 Å) много ниже, чем длина световых волн и размер фаз.

Остальные прямые методы исследования морфологии композиционных полимерных частиц менее распространены, и информация об их применении будет приведена в соответствующих разделах по синтезу композиционных полимерных частиц.

Пленкообразование. Для одной и той же композиции минимальная температура формирования пленки ($T_{пл.мин.}$) зависит от структуры входящих в нее частиц. В случае гомогенных частиц, состоящих из статистического сополимера, равномерно распределенного по всему объему, $T_{пл.мин.}$ линейно зависит от содержания мономерных звеньев в сополимере.

В случае гетерофазных частиц, состоящих из двух или более фаз различных полимеров, зависимость $T_{пл.мин.}$ от композиционного состава частиц может быть более сложная [44]. Считают, что $T_{пл.мин.}$ зависит от температуры стеклования полимера, которым обогащена оболочка частицы. Поэтому в случае гетерофазных частиц будут наблюдаться зависимости с резким изменением $T_{пл.мин.}$, соответствующим изменению морфологии частиц.

Исследования отпечатков трещин на пленках, приготовленных в одинаковых условиях из полимерных суспензий с частицами одинакового состава, но полученных различными способами полимеризации, дают другую возможность изучения структуры частиц. Эти исследования основаны на изучении степени коалесценции частиц полимерных суспензий в пленках, полученных на их основе [45]. В настоящее время широко используется метод атомной силовой микроскопии таких пленок [46].

Если частицы состоят из разных фаз полимера, их обнаруживают в пленках. Однако если на поверхности не существует привитого сополимера, который играет роль стабилизатора, может произойти перегруппировка полимерных фаз в момент коалесценции или во время старения пленки [47].

Изучение механических свойств, в частности, изменение динамических модулей в зависимости от температуры (механико-динамическая спектроскопия) информирует о строении и размерах фаз. Эти методы были использованы достаточно широко [48].

3. Синтез композиционных полимерных частиц

В этом разделе речь пойдет о затравочной полимеризации мономеров или об эмульсионной сополимеризации мономеров различной природы. В таких процессах появляется ряд новых параметров, влияющих на структуру конечных частиц, среди которых наиболее важными являются [28]:

- гидрофильность исходных мономеров и образующихся полимеров;

- растворимость различных мономеров в водной и органической фазах;
- изменение растворимости мономеров в ходе реакции;
- изменение состава сополимера в процессе реакции;
- фазовое равновесие в системах мономер–полимер и полимер–полимер;
- кинетика фазового распада ПМЧ;
- способ введения мономера и трансляционная подвижность молекул мономеров и полимеров в ПМЧ.

Очевидно, что все эти параметры в той или иной степени влияют на формирование фазовой структуры полимерных частиц. Различные типы композиционных полимерных частиц могут быть разделены на два больших класса: композиционно-неоднородные градиентные частицы и гетерофазные частицы. В первом случае состав полимера непрерывно изменяется от центра частицы к ее внешнему слою. Во втором случае в каждой частице наблюдается микрофазное разделение полимеров, характер которого зависит от ряда кинетических и термодинамических факторов (рис. 3). Так, для систем с завершенным фазовым распадом образуются частицы типа «ядро–оболочка» и «частично локализованные полусферы». Для систем с незавершенным полураспадом образуются либо частицы с включением в объем-матрицу одного полимера микрофазы-домена другого (т.е. структуры типа «масло в масле»), либо частицы, в которых эти домены локализованы в поверхностном слое частицы-матрицы (структуры типа «конфетти»).

Существуют полимерные частицы несферической формы [29], частицы типа «конфетти» (малинообразные) [30], частицы с внутренними пустотами [31], звездообразные частицы [32].

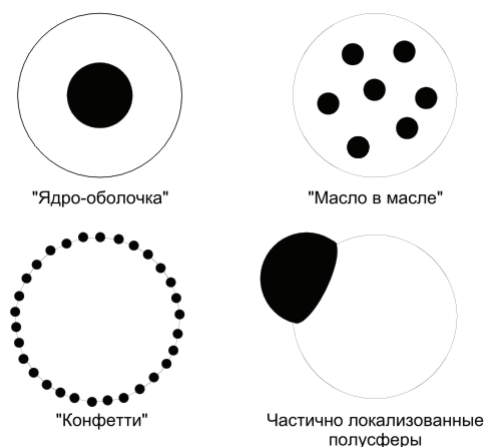


Рис. 3. Типы морфологии гетерофазных полимерных частиц.

В литературе описано большое количество методов синтеза композиционных полимерных частиц [49]. Все их можно разделить на две большие группы: гетерофазная (эмульсионная, суспензионная и т.д.) со-, тер- или многокомпонентная полимеризация и затравочная полимеризация [50].

Основным представителем первой группы методов является эмульсионная сополимеризация, которую осуществляют тремя способами – периодическим (единовремен-

ная загрузка компонентов), непрерывным и полунепрерывным (дозирование определенных компонентов по ходу процесса).

Ко второй группе методов относят различные варианты затравочной полимеризации. При затравочной полимеризации процесс разбивается на несколько независимых стадий, которые могут осуществляться в периодическом, непрерывном или полунепрерывном режимах. Частицы, получаемые на каждой предыдущей стадии, являются сырьем для последующей полимеризации.

Но прежде, чем перейти к рассмотрению этих методов, представляется целесообразным остановиться на термодинамическом аспекте получения композиционных полимерных частиц.

3.1. Термодинамический подход к определению морфологии полимерных частиц

Термодинамический аспект образования частиц различной морфологии базируется на принципе наименьшей свободной энергии и основан на работах Torza и Mason [51]. В этих работах были изучены системы, состоящие из трех несмешивающихся жидкостей. Авторами [51] показано, что морфология частиц определяется условиями, необходимыми для поглощения каплей жидкости 3 каплями жидкости 1, помещенными в непрерывную фазу 2. Это условие [52] определяется значением коэффициента распределения S :

$$S_i = g_{jk} - (g_{ij} + g_{ik}) \quad (2)$$

Полагая, что межфазное натяжение между жидкостью 1 и жидкостью 2 (g_{12}) больше, чем между жидкостью 3 и жидкостью 2 (g_{32}), из уравнения (2) следует, что возможны только три группы значений S . Они соответствуют трем различным равновесным конфигурациям: полное поглощение каплями жидкости 1 каплей жидкости 3 («ядро-оболочка»), частичное поглощение (так называемая «полусфера») и отсутствие поглощения (индивидуальные частицы). Структура «ядро-оболочка» образуется только, если соблюдается условие $S_3 > 0$, $S_2 < 0$, $S_1 < 0$, «полусфера» – когда $S_3 < 0$, $S_2 < 0$, $S_1 < 0$. Экспериментально предложенный механизм формирования гетерогенных частиц апробирован на системах вода-силиконовое масло-касторовое масло, вода-силиконовое масло-дибутилфталат.

Позже этот подход был применен Durant и Sundberg [53] как для систем, в которых вместо каплей одной из жидкостей рассматривались частицы полимера, так и к системам полимер-полимер. Предполагается, что в начальном состоянии система состоит из полимерной фазы 1, суспензированной в воде, содержащей некоторое количество ПАВ. В затравочной полимеризации ей соответствует частица полимера 1, набухшего на второй стадии мономером 2; в случае эмульсионной полимеризации это определено как сферическая частица, состоящая из смеси двух полимеров, набухшая в растворителе. Конечное состояние – это одна из морфологий, показанных на рис. 4. Принципиальное значение анализа для структурно-морфологических превращений в указанных моделях имеют углы θ и θ' , которые связывают два центра полушарий и трехфазную точку. Можно видеть, что увеличение θ отражает уменьшение фазового разделения, т.е. возрастание межфазной поверхности. Морфология «ядро-оболочка» (случай А или А') реализуется, когда $\theta = 180^\circ$. Индивидуальные частицы (случай D) – когда $\theta \rightarrow \theta^\circ$.

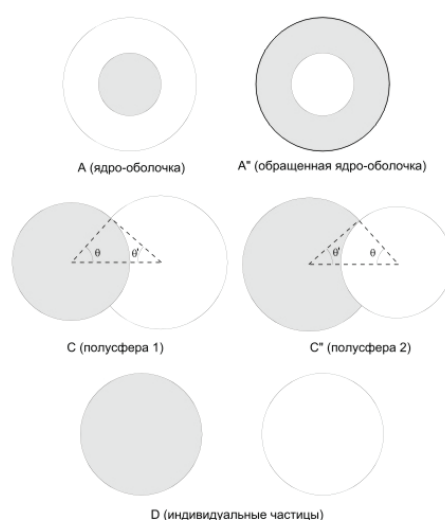


Рис. 4. Структура композиционных полимерных частиц (заштрихованная область – полимер 1, незаштрихованная – полимер 2).

Общее изменение свободной энергии Гиббса для всех типов конфигураций, показанных на рис. 4, может быть выражено в следующем виде [54]:

$$dG = Sg_{ij}A_{ij} - g_{1w}A_0 \quad (3)$$

где: g_{ij} – межфазное натяжение между фазами i и j , A_{ij} – соответствующая межфазная поверхность. Каждая из морфологий (рис. 4) характеризуется различными сочетаниями A_{ij} , зависящими от их геометрии. g_{1w} – межфазное натяжение на границе раздела затравочных частиц полимера 1, набухших мономером 2 / водная фаза, которая может содержать ПАВ, а A_0 – их межфазная поверхность. Уравнения, описывающие изменение свободной энергии для каждого случая, представленного на рис. 4, показаны в табл. 2.

Таблица 2. Изменение свободной энергии для различных морфологических структур латексных частиц, диспергированных в воде

Структура	$\delta\psi$ (поверхностная энергия/поверхность)	№
A (ядро-оболочка)	$F(g_{12}(V_r + 1)^{-2/3} + g_{2w}) - g_{1w}Y$	(3)
A* (обращенная «ядро-оболочка»)	$F(g_{12}(V_r^{-1} + 1)^{-2/3} + g_{2w}) - g_{1w}Y$	(4)
C (полусфера 1)	$(F/2)[(V_r + 1)^{-2/3} g_{1w}(1 + \cos\theta) + (V_r^{-1} + 1)^{-2/3} g_{2w}(1 - \cos\theta) + (R_2/R)^2(1 + \cos\theta)g_{2w}] - g_{1w}Y$	(5)
	$(R_2/R)^3 = \frac{1 - (V_r + 1)^{-1} \{1 - 0.125(1 - \cos\theta)[3\sin^2\theta - (1 - \cos\theta)^2]\}}{1 - 0.125(1 - \cos\theta)[3\sin^2\theta - (1 - \cos\theta)^2]}$	(6)
	$(R_2/R) = (V_r + 1)^{-1/3} \sin\theta / \sin\theta'$	(7)
C* (полусфера 2)	$(F/2)[(R_1/R)^2(1 + \cos\theta)g_{1w} + g_{12}(1 - \cos\theta)(V_r^{-1} + 1)^{-2/3} + (V_r^{-1} + 1)^{-2/3}(1 + \cos\theta)g_{2w}] - g_{1w}Y$	(8)
	$(R_2/R)^3 = \frac{1 - (V_r + 1)^{-1} \{1 - 0.125(1 - \cos\theta)[3\sin^2\theta - (1 - \cos\theta)^2]\}}{1 - 0.125(1 - \cos\theta)[3\sin^2\theta - (1 - \cos\theta)^2]}$	(9)
	$(R_2/R) = (V_r^{-1} + 1)^{-1/3} \sin\theta / \sin\theta'$	(10)
D (индивидуальные частицы)	$F(g_{1w} + g_{2w} V_r^{2/3})(V_r + 1)^{-2/3} - g_{1w}Y$	(11)

Здесь $Y = K(V_r + 1)^{-2/3}$, $K = (1 + W_r d_1/d_{2m})^{2/3}$, $V_r = W_r d_1/d_2$, $F = [Y^{2/3} + (1 - d_1/d_{2m})X/(1 + 1/V_r)]^{2/3}$, где d_1 , d_2 , d_{2m} – это плотности полимера 1, полимера 2 и мономера, соответственно; W_r – это весовое соотношение всего мономера 2 и полимера 1; X – конверсия; R_1 , R_2 , R – радиусы частиц полимера 1, полимера 2 и окружность сложной частицы, соответственно; θ или θ' – углы между линией, которая связывает два центра полушарий, и другой линией, которая связывает центры и трехфазную точку; g_{12} , g_{1w} , g_{2w} – межфазные натяжения между двумя полимерными фазами, полимерной фазой 1 и водой (содержащей ПАВ, если есть) и полимерной фазой 2 и водой (содержащей ПАВ, если есть), соответственно; V_r – объемное соотношение между полимерной фазой 2 и полимерной фазой 1.

В табл. 3 представлены примеры вычисления морфологий ряда частиц с использованием гипотетических условий, соответствующих различным значениям g_{ij} и V_r .

Таблица 3. Различные морфологические структуры латексных частиц, диспергированных в воде

Группа	g_{1w}	g_{2w}	g_{12}	V_r	Предсказываемый случай
1	9	5	3	1	A
	5	9	3	1	A''
2	7	5	3	1	C $\theta=86^\circ$
	5	7	3	1	C'' $\theta=86^\circ$
3	9	5	4.1	1	C $\theta=134^\circ$
	9	5	6	1	C $\theta=70^\circ$
	9	5	10	1	C $\theta=40^\circ$
	9	5	15	1	D
	5	9	4.2	1	C'' $\theta=119^\circ$
	5	9	7	1	C'' $\theta=61^\circ$
	5	9	9	1	C'' $\theta=46^\circ$
4	5	9	15	1	D
	9	5	4.5	0.5	C $\theta=86^\circ$
	9	5	4.5	1.5	C $\theta=109^\circ$
	9	5	4.5	3.5	C $\theta=124^\circ$
	9	5	4.5	5.5	C $\theta=129^\circ$
	5	9	4.5	0.5	C'' $\theta=114^\circ$
	5	9	4.5	1.5	C'' $\theta=93^\circ$
	5	9	4.5	2.5	C'' $\theta=81^\circ$
5	9	4.5	5.8	C'' $\theta=65^\circ$	

Анализ результатов, приведенных для группы 1, показывает, что существует высокая вероятность получения требуемой морфологии «ядро-оболочка» (случай A), если межфазное натяжение между затравочным полимером и водой будет выше, чем между полимером, образующимся на второй стадии и водой, т.е. $g_{1w} > g_{2w}$. С другой стороны, если g_{2w} намного больше, чем g_{1w} , то происходит обращение морфологии частицы (случай A''). Если натяжение между полимерной фазой 1 и полимерной фазой 2 (g_{12}) возрастает, а g_{1w} , g_{2w} и V_r остаются постоянными, морфология частиц должна изменяться от A (или A'') к C (или C'') и, наконец, к случаю D. Если g_{1w} много больше g_{2w} , то тенденция к уменьшению фазового разделения может быть достигнута за счет изменения θ (с 86° до 129°) и V_r от 0.5 до 5.8 будет приводить к увеличению разделения фаз, на что указывает уменьшение θ от 114° до 65° .

Таким образом, термодинамический анализ, основанный на значениях межфазного натяжения на границах раздела полимер/вода и полимер/полимер, позволяет предсказать морфологию образующихся в результате процессов полимеризации частиц.

Остановимся на основных ключевых кинетических параметрах, определяющих возможность синтеза композиционных полимерных частиц с различной морфологией.

3.2. Синтез композиционных полимерных частиц методом затравочной полимеризации

Затравочная полимеризация является одним из наиболее распространенных методов получения композиционных полимерных частиц с самой разнообразной фазовой структурой [55]. Как уже говорилось, этот процесс многостадийный. На первой стадии любым методом гетерофазной полимеризации (эмульсионной, суспензионной, дисперсионной, полимеризацией в отсутствие эмульгатора и т.д.) синтезируют исходную полимерную суспензию (затравку). Частицы затравки являются центрами полимеризации на втором этапе синтеза композиционных полимерных частиц. На этой стадии к полимерной суспензии добавляют мономер (или смесь мономеров), эмульгатор, инициатор и другие необходимые компоненты и проводят полимеризацию. Условия полимеризации подбирают таким образом, чтобы исключить образование новых частиц, т.е. чтобы полимеризация протекала исключительно в частицах затравки. При необходимости можно аналогичным образом провести третью, четвертую и т.д. стадии процесса.

В действительности, в реальной полимеризации ситуация довольно сложная, так как существует ряд параметров, которые существенно влияют на процесс роста частиц на второй стадии и, в конечном счете, на морфологию частиц. Одним из наиболее важных параметров является параметр гидрофильности мономеров и полимеров. Мерой гидрофильности мономеров может служить их растворимость в воде. В табл. 4 представлены данные по растворимости в воде важнейших мономеров, используемых для синтеза композиционных полимерных частиц, а также параметры растворимости Гильденбрандта этих мономеров и полимеров.

Таблица 4. Растворимость в воде мономеров (при 25°C) и параметры растворимости мономеров и полимеров

Мономер	Растворимость в воде, г/100 мл воды	Параметры растворимости, (Дж/м ³) ^{0.5} · 10 ⁻³	
		мономер	полимер
Акрилонитрил	7.4	21.5	25.6
Метилакрилат	5.0	22.9	–
Винилацетат	2.5	18.4	–
Этилакрилат	1.5	17.6	19.8
Метилметакрилат	1.5	18.0	19.0
Бутилакрилат	0.2	17.4	18.6
Стирол	0.03	19.0	18.6
Изопрен	<0.01	15.1	16.6
Бутадиен	<0.01	14.5	17.2

На основании этих данных можно предложить следующую классификацию способов проведения затравочной полимеризации:

Тип А. Мономер 2 более гидрофилен, чем мономер 1.

Тип В. Мономер 1 более гидрофилен, чем мономер 2.

Тип С. Мономер 1 и мономер 2 сопоставимы по гидрофильности, полимеры 1 и 2 совместимы.

Тип D. Мономеры 1 и 2 могут иметь одинаковую или различную гидрофильность, но полимеры 1 и 2 являются сшитыми, т.е. имеют сетчатую структуру.

Остановимся на каждом из этих случаев подробно.

Тип А. Наиболее подробно системы подобного типа исследованы на примере затравочной полимеризации метилметакрилата (ММА) на полистирольных частицах в присутствии инициаторов и ПАВ различной природы [56].

В работе [57] рассматривали затравочную полимеризацию метилметакрилата на монодисперсных полистирольных (ПС) частицах (от 64 до 76 нм) в присутствии персульфата калия при двух способах введения метилметакрилата в исходную систему: путем его равновесного набухания в частицах затравочного латекса в ММА и путем его добавления с определенной скоростью в реакционную систему в течение полимеризации. Оказалось, что независимо от способа проведения процесса и количества метилметакрилата (соотношение полимер 1/полимер 2 варьировалось от 1:0.250 до 1:6.121 по массе) образуются частицы со структурой «ядро-оболочка». Ядро состояло из частиц ПС, а оболочка – из полиметилметакрилата (ПММА). Этот случай отличается от полимеризации ММА в присутствии ПС, растворенного в ММА, тем, что молекулярная масса ПС была постоянной и полиметилметакрилат набухал в мономере до полимеризации. Морфология частиц была подтверждена методом электронной микроскопии, и методом адсорбционного титрования по Марону. Методом малоугловой рентгенографии была оценена ширина межфазного слоя частиц, полученных разными способами полимеризации. При проведении процесса в условиях добавления ММА по конверсии мономеров наблюдалась резкая граница раздела фаз, ширина межфазного слоя не превышала 3 нм. При проведении сополимеризации стирола с ММА. В условиях набухания ММА в ПС межфазный слой частиц был более диффузным и имел толщину порядка 20 нм.

Влияние ПАВ на морфологию ПС-ПММА-частиц изучено в работе [58]. Рассматривали морфологию композиционных полимерных частиц полистирол/полиметилметакрилат, полученных при использовании в качестве ПАВ Igepal Co-990 (оксиэтилированный нонилфенол, 100 молей этиленоксида) и Pluronic F-108 (блоксополимер этилен- и пропиленоксидов, 80% полиоксиэтилена), инициатор персульфат калия. Было показано, что при использовании Igepal Co-990 образовывались частицы с морфологией «полусфера»: сферические частицы полиметилметакрилата частично поглощали сферические частицы полистирола. В присутствии Pluronic F-108 при идентичных условиях полимеризации, частицы имели ту же морфологию, но противоположного типа: частицы полиметилметакрилата инкапсулировались в частицы полистирола.

Эти результаты авторы сопоставляли со значениями межфазного натяжения, $\sigma_{1,2}$ и оказалось, что они находятся в хорошем соответствии. Так, при использовании в качестве ПАВ Igepal Co-990 межфазное натяжение на границе полиметилметакрилат/вода составляет 4.26 мН/м. На границе полистирол/вода – 4.46 мН/м. В присутствии Pluronic F-108 значение $\sigma_{1,2}$ на границе ПС/вода ниже (3.34 мН/м), чем на границе ПММА/вода (3.98 мН/м).

Аналогичные эффекты наблюдались при использовании инициаторов различной природы. При иницировании процесса динитрилом азобисизомаасляной кислоты полимер второй стадии (полиметилметакрилат) содержит концевые цианогруппы, что приводило к более высоким значениям межфазного натяжения на границе полиметил-

метакрилат/вода (5.8 мН/м) по сравнению с межфазным натяжением на границе полистирол/вода (4.5 мН/м). В результате полимерные микросферы имели морфологию типа «полусфера», в которой частицы полиметилметакрилата частично поглощаются частицами полистирола, так как $\sigma_{1,2}$ на границе ПММА с концевыми группами SO_4^- /вода имеет более низкое значение (4.15 мН/м), чем $\sigma_{1,2}$ на границе ПС/вода (4.5 мН/м).

Изучение влияния размера (585 и 725 нм) затравочных ПС-частиц на морфологию частиц затравочного латекса [56] при двух способах проведения полимеризации при предварительном набухании мономера в полистироле и добавлении ММА непосредственно во время полимеризации, показало, что и в том, и в другом случае образуются частицы с включением доменов ПММА в ПС-матрицу. Авторы наблюдали определенное отличие в размерах и, соответственно, в количестве доменов полиметилметакрилата в образующемся полимере в зависимости от способа введения мономера. При предварительном набухании домены ПС в ПММА имели значительный размер (50–100 нм), в то время как полимерные частицы, полученные при добавлении метилметакрилата по ходу процесса, содержали очень маленькие домены полиметилметакрилата, равномерно распределенные в объеме полистирольной матрицы.

Отмечается зависимость размеров доменов полиметилметакрилата от скорости дозирования метилметакрилата в реакционную систему. Если скорость подачи ММА высока, то домены имеют минимальный размер, а при уменьшении скорости подачи метилметакрилата размер доменов возрастает. Полимеризацию проводили в отсутствие ПАВ и в присутствии маслорастворимого инициатора.

Отсутствие структуры «ядро–оболочка», несмотря на использование на второй стадии более гидрофильного, чем на первой стадии, мономера, авторы объясняют, с одной стороны, тем, что скорость поступления мономера достаточна для обеспечения его высокой концентрации в объеме частицы, а, с другой стороны, значительным уменьшением доли реакции полимеризации на границе раздела фаз по сравнению с полимеризацией в объеме частицы из-за инициирования полимеризации маслорастворимым инициатором. Образованию описанной морфологии частиц способствует и высокая вязкость в объеме полимерных частиц, которая уменьшает скорость фазового разделения полимеров и приводит, вследствие диффузионных ограничений, к образованию композиционных полимерных частиц с неравновесной морфологией. Температура полимеризации составляла 60°C, что значительно ниже температуры стеклования полистирола (95°C) и полиметилметакрилата (110°C). Во всех случаях композиционные полимерные частицы имели морфологию «полусфера».

Таким образом, авторы [56] утверждают, что в выбранных условиях проведения полимеризации (отсутствие ПАВ и инициирование маслорастворимым инициатором) наиболее вероятной структуры «ядро–оболочка» для относительно крупных частиц (500–700 нм) связано в первую очередь со смещением места протекания полимеризации с поверхности в объем частиц.

В то же время при затравочной полимеризации метилметакрилата на полистирольных частицах размером 525 нм, стабилизированных додецилбензолсульфонатом натрия, инициированной персульфатом калия, образовывались композиционные полимерные частицы со структурой «ядро–оболочка», массовое соотношение метил-

метакрилат/полистирол изменяли в интервале от 1:1 до 3:1. Механизм формирования гидрофильной оболочки на поверхности частиц, который в литературе получил название «shell-growth» [59], применим только для полимеризации мономеров в частицах малого диаметра. В этом случае иницирующий радикал должен содержать гидрофильную концевую группу, обеспечивающую якорный эффект, т.е. эффект зацепления радикала на поверхности частицы. Растущий конец радикала будет располагаться внутри слоя с размерами, равными расстоянию между его концами. Размер частиц более 0.15 мкм необходим для того, чтобы число радикалов в частице было велико. Это приводит к обрыву растущих олигорадикалов и не позволяет цепи вырасти до длины, достаточной для ее проникновения в центр ПМЧ, что и обеспечивает преимущественное протекание полимеризации в оболочке частицы.

Взаимосвязь между содержанием полиметилметакрилата на поверхности частиц $(\text{ПММА})_n$ с его содержанием в объеме композиционных полимерных частиц $(\text{ПММА})_o$ была установлена при изучении затравочной полимеризации ММА на полистирольных частицах. Мономер предварительно подвергали набуханию в полистироле и подавали его в процесс полимеризации [60]. В обоих случаях наблюдалось возрастание ПММА на поверхности частиц, что и означает, что молекулы полиметилметакрилата локализуются в поверхностном слое, как показано на рис. 5, из-за большей гидрофильности по сравнению с полистиролом.

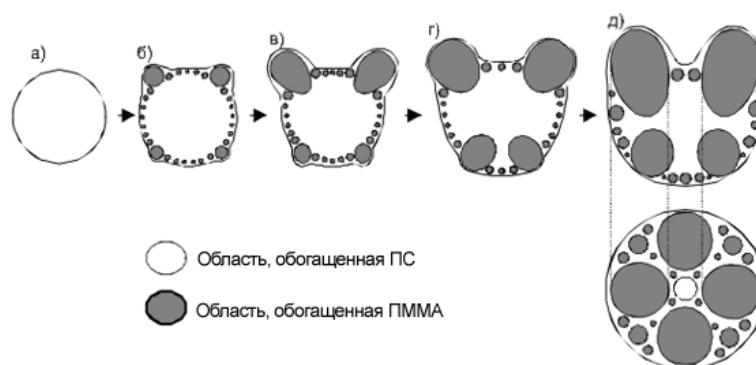


Рис. 5. Распределение полиметилметакрилата в объеме частицы полистирола при увеличении содержания полиметилметакрилата.

Описанные для системы полистирол/полиметилметакрилат закономерности образования частиц с различной морфологией наблюдаются и для других систем: полистирол/полибутилакрилат [61], полистирол/поли(бутилакрилат/метакриловая кислота) [62] и т.д.

Тип В. К этому типу относятся системы: поливинилацетат/полистирол [63], поливинилацетат/полибутилакрилат [64], полиметилметакрилат/полибутилакрилат [65], полиметилметакрилат/полистирол [66], полибутилакрилат/полистирол [67].

Для рассматриваемого типа систем одним из наиболее интересных эффектов, возникающих в процессе полимеризации, является обращение фаз: гидрофильный полимер частиц затравочной суспензии перемещается в оболочку частиц, а поли-

мер, образовавшийся на второй стадии (более гидрофобный), переходит в ядро.

Рассмотрим это явление на примере затравочной полимеризации в системах полиэтилакрилат/полистирол [60], поли(этилакрилат/метакриловая кислота)/поли(стирол/бутадиен) [68] и полиметилметакрилат/полистирол [57].

Затравочную полимеризацию стирола на частицах полиэтилакрилатной суспензии проводили в присутствии маслорастворимого инициатора – пероксида бензоила [60]. Морфологию образующихся композиционных полимерных частиц изучали методом, основанным на определении минимальной температуры пленкообразования ($T_{пл.мин.}$), и методом электронной микроскопии. $T_{пл.мин.}$, как известно, зависит от температуры стеклования полимера, находящегося в поверхностном слое композиционных полимерных частиц. Для частиц полиэтилакрилат/полистирол $T_{пл.мин.}$ оставалась постоянной и равной приблизительно $0^{\circ}C$ (температура стеклования полиэтилакрилата $+6^{\circ}C$) при содержании полистирола до 70% мол. Это указывает, по мнению авторов, на то, что оболочка композиционных полимерных частиц состоит в основном из «мягкого» полиэтилакрилата. Результат был подтвержден данными электронно-микроскопических исследований и измерением скорости щелочного гидролиза эфирных групп полиэтилакрилата.

Более детальная картина явления обращения фаз показана на примере эмульсионной полимеризации стирола и бутадиена на двух затравочных гидрофильных частицах: поли[(этилакрилат/метакриловая кислота) (90/10)] и поли[(этилакрилат/метакриловая кислота/ $CHBr_3$) (90/10/1)] [68]. Массовое соотношение мономеров второй стадии составляло 4:1 к массе полимера затравочного латекса. Бромформ ($CHBr_3$) использовался как агент передачи цепи для уменьшения молекулярной массы сополимера затравочного латекса.

Электронно-микроскопическое исследование (оттенивание OsO_4) показало, что в обоих случаях образуются полимерные частицы диаметром 100 нм с обращенной структурой «ядро–оболочка»: обогащенное сополимером бутадиена и стирола темное ядро окружено светлой оболочкой, обогащенной сополимером частиц затравочного латекса. Отличие системы с более низкомолекулярным гидрофильным сополимером затравочных частиц заключалось в том, что граница раздела фаз между гидрофобным ядром и гидрофильной оболочкой была более диффузной, размытой. Схематическое изображение различных морфологий частиц для изученных систем показано на рис. 6.

Образованию частиц с обращенной морфологией «ядро–оболочка» способствует высокая гидрофильность полимера затравочных частиц, низкие межфазные натяжения на границе полимер/вода, низкая молекулярная масса полимера 1 и несовместимость полимеров 1 и 2. Степень разделения фаз в композиционных полимерных частицах возрастает с увеличением несовместимости полимеров 1 и 2, со снижением температур стеклования полимеров 1 и 2, уменьшением их молекулярной массы и повышением температуры полимеризации.

Рассмотрим затравочную полимеризацию стирола на полиметилметакрилатных частицах. Здесь полимер 1 имеет более высокую температуру стеклования, т.е. при полимеризации находится в стеклообразном состоянии [57]. Проведено исследование морфологии композиционных полимерных частиц полиметилметакрилат/полисти-

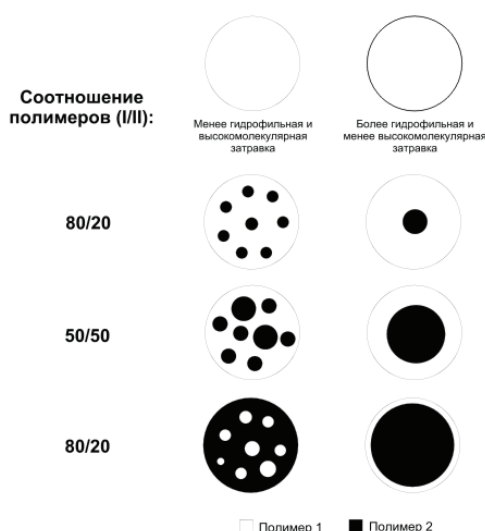


Рис. 6. Морфология частиц, полученных методом затравочной полимеризации: полимер 1 более гидрофилен, чем полимер 2.

рол, полученных при затравочной полимеризации стирола на монодисперсных частицах суспензии полиметилметакрилата двух размеров – 94 и 260 нм. Стирол вводили как предварительным набуханием в ПММА, так и путем непрерывной подачи в течение полимеризации, инициатор – персульфат калия.

Результаты электронно-микроскопических исследований позволили установить значительную зависимость морфологии композиционных полимерных частиц от размера ядра полиметилметакрилата, что связывают с существенной ролью кинетических факторов в формировании фазовой структуры частиц в этой системе. Так, при использовании частиц полиметилметакрилата меньшего диаметра (92 нм) образующиеся композиционные полимерные частицы показывают наличие двух типов морфологий, зависящих от способа введения мономера 2. Морфология типа «double ball» была характерна для полимерных частиц, полученных при непрерывном введении стирола в ходе процесса, в то время как при предварительном равновесном набухании полиметилметакрилатных частиц стиролом наблюдалось образование частиц с морфологией «полусфера» (рис. 7).

Проведение затравочной полимеризации стирола на частицах полиметилметакрилата большого размера (300 нм) позволило получить еще два типа морфологий (рис. 7). При предварительном набухании стирола в ПММА в процессе полимеризации происходило обращение фаз, и образовывались полимерные частицы со структурой «ядро–оболочка»: ядро состояло из полистирола, оболочка – из полиметилметакрилата. Непрерывное добавление стирола в ходе затравочной полимеризации не приводило к обращению фаз, и расположение ядра и оболочки соответствовало последовательности полимеризации мономеров: ядро – полиметилметакрилат, оболочка – полистирол. Последняя морфология полимерных частиц не соответствует равновесной морфологии обращенное «ядро–оболочка», предсказанной в работе [54]. Это несоответствие объясняется ограничением диффузии макромолекул полиметилметакрилата вследствие высокой вязкости частиц, получаемых в условиях ограниченного набухания стирола в полиметилметакрилатных частицах при его непрерывном введении в ходе процесса. Определенное значе-

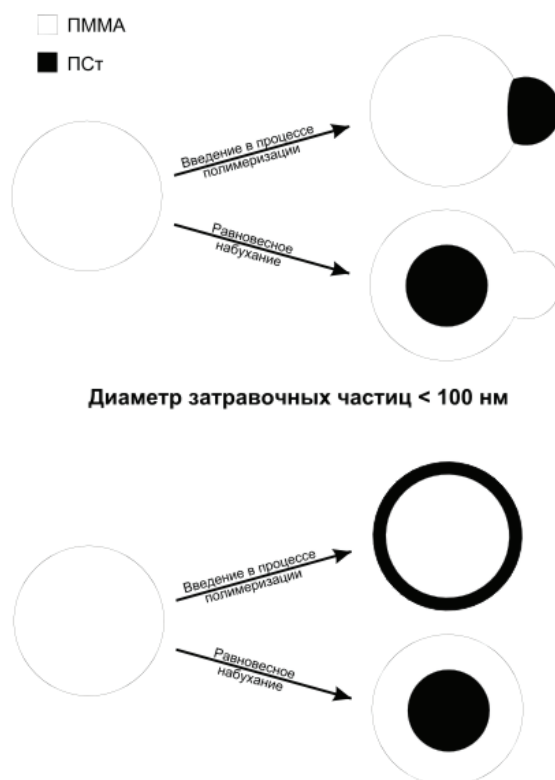


Рис. 7. Схематическое изображение различных морфологий частиц, образующихся при затравочной полимеризации в системе полиметилметакрилат/полистирол.

ние для формирования оболочки, состоящей из полистирола, будет иметь и якорный эффект концевых сульфатных групп [69]. В то же время при равновесном набухании стирола в частицах полиметилметакрилата его концентрация в них будет выше, что, в конечном счете, приводит к значительному снижению вязкости набухших стиролом частиц полиметилметакрилата и, соответственно, к увеличению способности гидрофильных цепей полиметилметакрилата к диффузии во внешние области частицы. Это и обеспечивает образование термодинамически равновесной структуры, имеющей полистирольное ядро и оболочку, состоящую из полиметилметакрилата.

Таким образом, использование частиц затравки, в которых полимер в условиях полимеризации находится в стеклообразном состоянии, значительно затрудняет образование термодинамически более предпочтительной морфологии «ядро гидрофобного полимера 2/оболочка гидрофильного полимера 1».

Дальнейшее увеличение размера частиц гидрофильного ядра полиметилметакрилата и использование маслорастворимого инициатора, 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила), приводит к образованию композиционных полимерных частиц с еще более сложной морфологией [58].

Для синтеза таких частиц на первой стадии методом дисперсионной полимеризации получили монодисперсные частицы полиметилметакрилата размером от 1 до 10 мкм. Затравочную полимеризацию стирола проводили после равновесного его набухания в полиметилметакрилатных частицах. Массовое соотношение стирола и полиметилметакрилата варьировалось в интервале от 1:5 до 10:1. Изучение морфологии композиционных полимерных частиц проводили методом просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

Выявлена уникальная морфология полимерных частиц для всех исследуемых систем: в непрерывной матрице полиметилметакрилата содержалось три типа доменов полистирола: диспергированных в объеме частицы; связанных между собой «приповерхностных» доменов, образующих своеобразную непрерывную корку вблизи поверхности полимерных частиц; существующих на поверхности независимо от предыдущих частиц, так называемых «поверхностных» доменов.

Чтобы объяснить образование такой сложной морфологии частиц, прежде всего, необходимо рассмотреть топохимию затравочной полимеризации.

Существуют три возможных места протекания полимеризации: в водной фазе, в объеме и на поверхности частиц.

Протекание полимеризации в водной фазе предполагается незначительным по трем причинам: во-первых, большая часть мономера и инициатора из-за их низкой растворимости в воде сосредоточена внутри частиц затравочного латекса; во-вторых, для исключения полимеризации мономеров в воде добавляют большое количество водорастворимого ингибитора полимеризации – гидрохинона; в-третьих, после полимеризации в образованной суспензии не было обнаружено фракции частиц с иным размером, чем у основной фракции. Таким образом, полимеризация стирола в основном протекала в частицах затравочной суспензии полиметилметакрилата.

Так как затравочные частицы имеют значительный размер, то полимеризация в объеме частиц стирола может протекать по закономерностям полимеризации в массе. Полимеризацию вблизи границы раздела фаз рассматривают как нечто среднее между процессом полимеризации в массе и эмульсионной полимеризацией. Полимеризация вблизи границы раздела фаз отличается от полимеризации в объеме частиц, особенно в случае, когда эта область кинетически изолирована от основного объема частицы за счет высокой вязкости среды. Предполагают, что в поверхностном слое частиц полимеризация протекает быстрее, чем в их объеме при низких концентрациях стирола из-за более высокой концентрации мономера или радикалов в поверхностном слое. Однако наличие обогащенной мономером оболочки не является основной причиной образования уникальной морфологии частиц. Предварительные расчеты показывают, что концентрация полистирола, находящегося у поверхности частиц, приблизительно в 1000 раз выше по сравнению с его концентрацией в объеме. Из-за этого сложно ожидать, что даже существование обогащенной мономером оболочки вызовет столь большое различие в количестве полимера, образованного в объеме частицы и вблизи ее поверхности. Поэтому дальнейшее обсуждение топохимии полимеризации было сконцентрировано вокруг вопроса о распределении по концентрации радикалов в частице.

Считают, что при относительно низких конверсиях мономера, когда вязкость в объеме частиц сравнительно невелика, быстрая диффузия радикалов внутри частицы исключает возможность образования градиента концентрации радикалов в частице. Поэтому вклад процессов абсорбции и десорбции радикалов в образование полимера 2 незначительный.

При высокой конверсии мономера поверхность частиц может быть кинетически изолирована от объема из-за низкой скорости диффузии радикалов, обусловленной высокой вязкостью внутри частицы. Вклад процессов абсорбции и десорбции будет ограничиваться лишь приповерхностной областью частицы, и его значение будет опре-

делиться относительными концентрациями абсорбированных и десорбированных радикалов в сопоставлении с радикалами, образовавшимися в объеме частицы.

На рис. 8 схематично показан механизм образования композиционных частиц.

Видно, что до полимеризации набухшие стиролом полиметилметакрилатные частицы имеют гомогенную структуру (рис. 8А). После начала полимеризации происходит разделение фаз, и в объеме частицы и на ее поверхности образуются полистирольные домены (рис. 8В). В дальнейшем наблюдается и рост уже образованных полистирольных доменов, и образование новых доменов. Эти процессы протекают до достижения некоторой критической концентрации стирола (рис. 8С), при которой наблюдается значительное падение скорости полимеризации в объеме ПМЧ вследствие низкой концентрации радикалов, в то время как полимеризация на поверхности протекает с той же скоростью. В результате прекращается рост доменов в объеме частицы, в то время как домены, находящиеся на поверхности, продолжают расти. Это приводит к их объединению между собой с образованием сферического слоя, который располагается вблизи поверхности ПМЧ («приповерхностные» домены) (рис. 8D).

С увеличением конверсии мономера происходит лишь рост поверхностных доменов, в то время как рост «приповерхностных» доменов практически прекращается (рис. 8D). Это обусловлено высокой вязкостью среды в частицах и ограниченной диффузией полимерных макромолекул в объеме частиц. Таким образом, при формировании «внутренних» доменов преобладает полимеризация в массе, на образование «приповерхностных» доменов воздействуют как полимеризация в массе, так и абсорбция и десорбция радикалов. Образование доменов непосредственно на поверхности ПМЧ определяется только процессами абсорбции и десорбции радикалов.

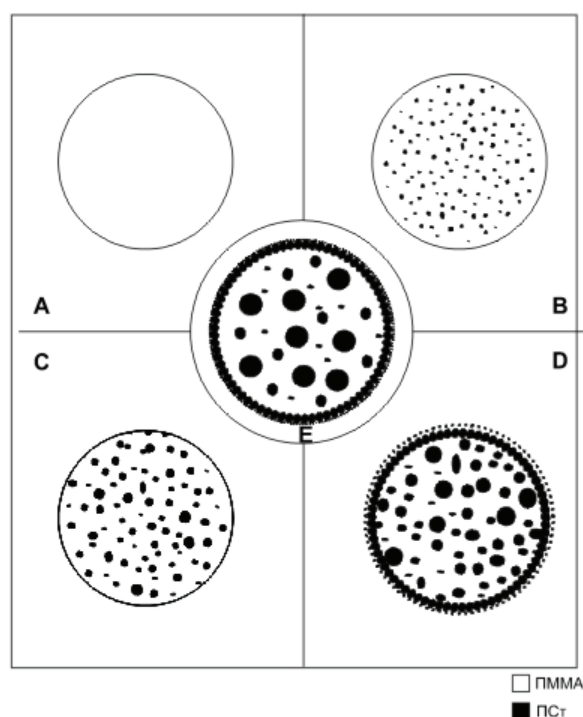


Рис. 8. Схематическое изображение механизма образования композиционных полиметилметакрилат/полистирольных (50/50) частиц.

Образование полиметилметакрилат/полистирольных композиционных полимерных частиц с более высоким соотношением полиметилметакрилат/полистирол протекает по той же схеме, что и на рис. 9. При образовании частиц с низким соотношением полиметилметакрилат/полистирол механизм их образования достаточно близок к описанному ранее, за исключением того, что образующиеся на ранней стадии полистирольные макромолекулы выделяются в большие внутренние домены до тех пор, пока вязкость ПМЧ не достигнет определенных значений.

Морфология большинства других композиционных полимерных систем гидрофильный полимер 1/гидрофобный полимер 2 в основном соответствует вышеприведенным случаям, хотя в литературе приводится целый ряд так называемых аномальных частиц, т.е. частиц, имеющих несферическую форму [70].

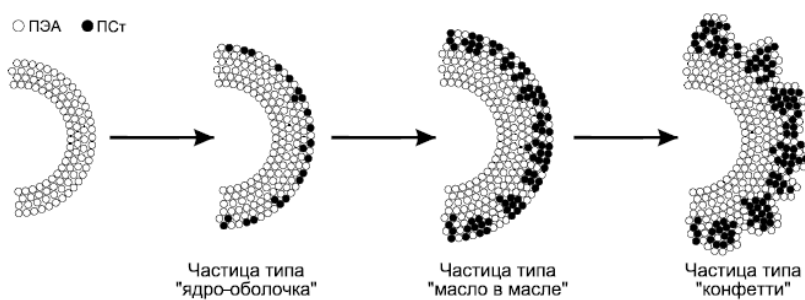


Рис. 9. Схематическое изображение образования частиц в системе полиэтилакрилат/полистирол.

Matsumoto [71] и Okubo [72] доказали, что в системах, подобных системам полиэтилакрилат/полистирол или полиэтилакрилат/полибутилакрилат, в определенных условиях образуются частицы с неправильным контуром (тип «конфетти»). Установлено, что в течение процесса в затравочных частицах полиэтилакрилата появляется фракция мелких частиц полистирола, а в конце полимеризации, при высоких конверсиях, образуются частицы типа «конфетти». Образование структуры того или иного типа (рис. 9) авторы объясняют локализацией полимеризации стирола в поверхностной зоне затравочных частиц, инициированной водорастворимым инициатором. Образовавшиеся домены заключены в фазу полиэтилакрилата и, в основном, концентрируются в поверхностном слое вследствие высокой вязкости в объеме частиц. Подобные структуры не получают, если используется маслорастворимый инициатор или если вязкость системы невысока. Частицы с неправильным контуром не отвечают требованиям термодинамической стабильности, и, следовательно, система имеет тенденцию к изменению формы. Это явление может происходить при термическом воздействии растворителя или даже при хранении латекса.

Другой тип структур образуется в системах полиметилметакрилат/полистирол [73] и поливинилацетат/полистирол [74]. Такие частицы состоят из двух неконцентрических макрообластей. Они не очень совместимы и имеют тенденцию к разделению на: а) частицы с углублениями и б) частицы других форм. Внешние факторы (температура, тип процесса) в данном случае влияют не только на процесс формирования частиц, но и на их морфологию.

По всей видимости, образование частиц такой необычной формы связано с частичной полимеризацией мономера на второй стадии непосредственно на поверхности ча-

стиц, что является причиной возникновения различных неравновесных гетерогенных структур, которые в большинстве случаев стабилизируются гидрофильным полимером исходных затравочных частиц.

Тип С. Такая система близка к случаю полимеризации стирола на затравочных полистирольных суспензиях. К концу полимеризации образуются полимерные частицы с морфологией «ядро–оболочка»: ядро, обогащенное полимером 1, и оболочка, обогащенная полимером 2. Еще один пример, типичный для этого случая – полимеризация метилметакрилата в присутствии затравки полиэтилакрилата или обратный случай [71]. Изучение минимальной температуры пленкообразования для композиционных полимерных частиц полиэтилакрилат/полиметилметакрилат, полученных затравочной полимеризацией в присутствии пероксида бензоила, в сопоставлении с минимальной температурой пленкообразования сополимеров этилакрилата и метилметакрилата идентичного состава показало, что в случае образования полимерной пленки из композиционных полимерных частиц $T_{пл.мин.}$ всегда выше соответствующей $T_{пл.мин.}$ для пленки, полученной из сополимера. Отсюда следует, что оболочка композиционных полимерных частиц состоит из твердого полиметилметакрилата (температуры стеклования полиметилметакрилата +100°C, полиэтилакрилата –20°C). Такой вывод был подтвержден данными электронно-микроскопических исследований. С другой стороны, частицы полиметилметакрилат/полиэтилакрилат, полученные аналогичным образом, также имели морфологию «ядро–оболочка», причем оболочка была обогащена полиэтилакрилатом. Следовательно, в этом случае слои формируются в соответствии со стадией их образования. Высказывается предположение, что основная причина этого явления связана с близкими значениями межфазного натяжения, например, на границе 0.1% растворов полиметилметакрилата и полиэтилакрилата и воды, 8.1 и 7.8 мН/м соответственно. Это приводит к близким значениям адсорбции полиметилметакрилата и полиэтилакрилата на границе раздела фаз.

Интересные результаты были получены при изучении затравочной полимеризации стирола на затравочных монодисперсных частицах полибутилакрилата, имеющих размер 93 нм [75]. Изучали три способа проведения полимеризации: предварительное набухание стирола в полимере, при постоянном добавлении его в процессе полимеризации и одновременно в начале процесса. Инициатор – персульфат калия. Применение метода тонкослойной жидкостной хроматографии в сочетании с ПМР позволило выявить строение частиц и обнаружить наличие промежуточного между полибутилакрилатом и полистиролом слоя привитого на ядро полибутилакрилата полистирола. Толщина этого слоя существенно зависела от способа введения стирола. Минимальный слой, соответствующий 7.7% привитого полистирола, был получен в случае непрерывной подачи стирола в процессе полимеризации, максимальный – 25.5% привитого полистирола – при одновременной подаче стирола в начале процесса. Эти результаты авторы объясняют различной концентрацией мономера в полибутилакрилатных частицах, которая качественно соответствует степени прививки [76].

При хранении полимерных суспензий (до 12 месяцев) установлено, что в полимерных частицах с малой степенью прививки полистирола к ядру полибутилакрилата, наблюдается миграция полибутилакрилата из объема частиц к поверхности с образова-

нием морфологии «double-ball». В то же время полимерные частицы полибутилакрилат/полистирол с высокой степенью прививки полистирола сохраняли сферическую форму в течение всего периода хранения. Это отличие объясняет поверхностно-активные свойства графт-сополимеров и их способность увеличивать совместимость между полибутилакрилатом, находящимся в ядре, и полистиролом, находящимся в оболочке [77].

Смеси гомополимеров полистирола и полиакрилатов, как известно, являются несовместимыми, например, их взаимная растворимость не превышает 5–10 массовой доли [78]. Несовместимость, прежде всего, проявляется в разделении на две фазы [79]. В рассматриваемом процессе полимеризация стирола протекает в затравочных частицах полибутилакрилата. Точно неизвестно, когда происходит смешение образующихся молекул полистирола с молекулами полибутилакрилата: в момент их образования в объеме частицы или когда они полимеризуются в обогащенной полистирольной оболочке. Поскольку разделение полистирольных макромолекул в микродомены, а позже их агрегация в макродомены, является долговременным процессом, авторы выдвигают гипотезу о том, что движущей силой макрофазного разделения является уменьшение энтропии смешения, вызванное контракцией объема вследствие полимеризации находящегося в частице стирола. Энтальпийный вклад микрофазного взаимодействия может быть рассмотрен в терминах межфазного натяжения между микрофазой доменов и окружающей средой. Это межфазное натяжение имеет определенное значение, что, с точки зрения минимума свободной энергии, должно приводить к минимизации межфазной поверхности микрофаз и, в результате, к их агрегации и выделению в макрофазы. Сила, которая будет препятствовать этому разделению – есть межфазное натяжение на границе раздела полимер/вода.

Выделение микрофаз приводит к образованию морфологии частиц «double-ball», что отражает возрастание межфазной поверхности по сравнению с поверхностью сферы исходной частицы.

При проведении полимеризации в условиях единовременного добавления стирола в начале полимеризации и при предварительном набухании полимера в мономере образуется значительное количество графт-сополимера, который будет способствовать совместимости микродоменов полистирола с непрерывной фазой полибутилакрилата за счет понижения межфазного натяжения между ними.

Важность стабилизации образующейся в процессе затравочной полимеризации морфологии частиц за счет снижения межфазного натяжения графт-сополимерами подтверждена и в ряде других работ [80].

Тип Д. При проведении затравочной полимеризации могут быть использованы мономеры, приводящие и не приводящие к образованию полимера 2 сетчатой структуры [81] (причем образуются взаимопроникающие сетки) [82].

Примером систем первого рода может служить [83] затравочная полимеризация стирола или метилметакрилата на сшитых этиленгликольдиметакрилатом частицах полибутилакрилата. Мономеры добавляли единовременно в начале полимеризации или непрерывно в процессе полимеризации, инициатор – персульфат аммония. Густоту сетки полибутилакрилата регулировали путем изменения концентрации этиленгликольдиметакрилата.

Структуру образующихся композиционных полимерных частиц изучали методом минимальной температуры пленкообразования и методом электронной микроскопии. Во всех случаях образовывались частицы со структурой «ядро–оболочка»: ядро состояло из сшитого в разной степени полибутилакрилата, а оболочка – из полистирола или полиметилметакрилата. Наличие сшитого полимера в частицах затравки приводит к полной потере способности макромолекул полимера 1 к диффузии и к изменению структуры частиц в процессе полимеризации. Для таких систем характерна значительно меньшая способность к набуханию мономером 2 (набухание будет ограниченным), что является еще одним доводом в пользу образования частиц с морфологией «ядро сшитого полимера 1/оболочка полимера 2». В случае полимеризации стирола, плохо совместимого с полибутилакрилатом, этот результат очевиден. Авторы отмечают значительное ухудшение совместимости полиметилметакрилата и полибутилакрилата, в обычных условиях хорошо совместимых, с возрастанием степени сшивания в частицах затравочного латекса. Наблюдаемый факт объясняют изменением параметра растворимости Гильденбрандта для сшитого полибутилакрилата, что приводит к ухудшению совместимости полимеров и полимеризации более гидрофильного метилметакрилата в поверхностном слое частиц.

На рис. 10 показано схематическое изображение морфологии композиционных полимерных частиц со сшитым ядром полимера 1 и привитой оболочкой полимера 2. Ядро обычно представляет собой сшитый полимер эластомера, имеющий в своей структуре свободные двойные связи, которые могут быть использованы для прививки полимера на второй стадии процесса.

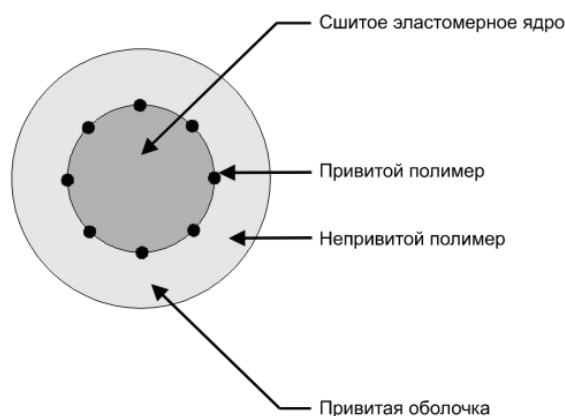


Рис. 10. Схематическое изображение морфологии композиционных полимерных частиц со сшитым ядром эластомера и привитой оболочкой.

Sperling [84], Lorenz [85] и Thomas [86] исследовали латексы, образованные из взаимопроникающих сетчатых полимеров. Получены три типа частиц:

1. Полистирол/полибутадиен и полибутадиен/полистирольные;
2. Полиакриловые эфиры/полиметакриловые эфиры;
3. Поливинилхлорид/поли(бутадиен/акрилонитрильные).

Результаты анализа частиц методом электронной микроскопии показали наличие в исследуемых системах в основном морфологии «ядро–оболочка»: ядро обогащено полимером 1, а оболочка – полимером 2. В определенных ситуациях в фазе полимера 2 обнаруживались включения (типа ячеек) полимера 2.

3.3. Синтез композиционных полимерных частиц методом эмульсионной сополимеризации

Эмульсионная полимеризация – хорошо известный способ получения промышленных полимеров, существующий с начала сороковых годов прошлого века. Подробное изучение проблем в области современной эмульсионной полимеризации приведено в целом ряде обзоров [9, 13, 87, 88]. Кратко остановимся лишь на одном аспекте эмульсионной полимеризации – синтезе композиционных полимерных частиц с различной морфологией.

Рассматривают два основных способа проведения эмульсионной сополимеризации, позволяющие синтезировать гетерофазные композиционные полимерные частицы с ярко выраженными морфологиями частиц того или иного типа.

Первый – основан на синтезе сополимеров с сильной композиционной неоднородностью, приводящей к фазовому разделению полимеров и образованию композиционных полимерных частиц.

Второй – заключается в дозировании того или иного мономера (или их смеси) по ходу процесса, что обеспечивает условия, аналогичные наблюдаемым при затравочной полимеризации. Это полунепрерывные процессы эмульсионной сополимеризации.

Для получения полимеров со значительной композиционной неоднородностью необходимо учитывать состав исходной смеси, константы сополимеризации мономеров, коэффициент распределения мономеров между водной и масляной фазами при температуре реакции и гидрофильность используемых мономеров. Из этих параметров определяющее влияние на строение частиц оказывает гидрофильность мономеров и константы сополимеризации. Примером такой системы является эмульсионная сополимеризация винилацетата и бутилакрилата. Растворимость в воде винилацетата и бутилакрилата составляет 290 и 11 ммоль/л соответственно [89]. Константы сополимеризации $r_1 = 0-0.04$ и $r_2 = 3-8$, т.е. бутилакрилат намного более реакционноспособен, чем винилацетат, в процессе сополимеризации. Поэтому при эмульсионной сополимеризации этих мономеров первоначально будет образовываться сополимер, значительно обогащенный полибутилакрилатом, и лишь затем, при почти полном исчерпании бутилакрилата, будет образовываться сополимер, значительно обогащенный поливинилацетатом. Наиболее гидрофильный сополимер, образующийся в конце полимеризации, содержится в поверхностном слое композиционных полимерных частиц. В результате образуются частицы с морфологией «ядро-оболочка». Существование этой морфологии было доказано методом электронной микроскопии путем селективного маркирования бутилакрилата по технологии Хота [90] и методом адсорбционного титрования по Марону [38]. Еще одним доказательством было различие механических свойств пленок, изученных методом динамической механической спектроскопии [45].

Переход от периодического процесса к полунепрерывному, с дозированием бутилакрилата по ходу полимеризации, позволил получить частицы однородной структуры с практически невыраженным разделением фаз [28].

Вторая пара мономеров – это метилметакрилат/метакриловая кислота [91]. Метакриловая кислота является значительно более гидрофильным и наиболее быстро расходуемым мономером в этом процессе. Константы сополимеризации для метилме-

такрилата и метакриловой кислоты равны, соответственно, $r_1 = 0,6$, $r_2 = 1,55$ (см. табл. 4). Наиболее гидрофильные макромолекулы, образующиеся при периодической сополимеризации частиц, имеют структуру «ядро–оболочка», и молекулы гидрофильного сомономера сохраняются в оболочке частицы на протяжении всего процесса. При полунепрерывной сополимеризации этих мономеров состав сополимера в течение полимеризации постоянный и распределение звеньев метилметакрилата в них более упорядочено. Аналогичные результаты были получены при сополимеризации бутилакрилата и метилметакрилата [92], стирола и метилакрилата [66].

Вторым способом получения композиционных полимерных частиц с различной морфологией является непрерывная эмульсионная полимеризация. Этот способ синтез изучен Guillot и сотр. [93]. Они предложили «непрерывный, но контролируемый процесс», с непрерывным анализом соотношения непрореагировавших мономеров. Изменяя состав непрерывно подаваемых в реактор сомономеров и изучив «отклик» системы на эти составы, они регулировали концентрацию мономеров в зоне реакции, синтезировали сополимеры требуемого состава. Например, в начале процесса сополимер может быть обогащен мономером 1, а затем мономером 2, что может привести к формированию композиционных полимерных частиц с ярко выраженными гетерогенными морфологиями.

Способ реализуется при синтезе различных карбоксилсодержащих латексов, например, при сополимеризации бутилакрилата и метилметакрилата [65], стирола и стиролсульфоната натрия [93].

В работе [94] предложен метод полунепрерывного введения мономеров на глубоких стадиях конверсии для синтеза карбоксилированного сополимерного бутилакрилат/метилметакрилатного латекса, частицы которого имели структуру «ядро–оболочка», причем оболочка была обогащена карбоксилсодержащим сомономером, акриловой или метакриловой кислотой. Смесь мономеров бутилакрилата и метакриловой кислоты (или акриловой) определенного состава добавляли при конверсии мономера около 90%. Вследствие высокой вязкости частиц диффузия мономеров в их объем при таких конверсиях затруднена, что приводит к их преимущественной полимеризации в зоне поверхностного слоя с образованием структуры «ядро–оболочка».

Подобным же образом синтезированы частицы типа «ядро–оболочка» при эмульсионной полимеризации стирола с полностью растворимым в воде стиролсульфонатом натрия [95].

Таким образом, методами гетерофазной полимеризации (эмульсионной и затравочной) можно синтезировать композиционные полимерные частицы с различной морфологией, которые имеют самый широкий спектр применения – от покрытий, красок, усиливающих добавок для пластиков до полимерных суспензий биомедицинского назначения.

Показано, что только методом затравочной полимеризации существует реальная возможность синтеза полимерных микросфер в широком интервале диаметров с заданной морфологией и определенным строением межфазного слоя. Теоретическая и практическая база проведения процесса затравочной полимеризации позволяет модифицировать поверхность полимерных частиц различными мономерами,

несовместимыми с синтезируемыми и не растворимыми в воде для придания частицам адгезионных свойств, снижения пенообразования, а также наноразмерными аллотропными формами углерода (фуллеренами, наноалмазами и др.).

Используемые в литературе данные убедительно свидетельствуют о том, что этим методом можно получить полимерные суспензии с заданным комплексом свойств, которые не могут быть достигнуты традиционной гетерофазной полимеризацией.

Литература:

1. Van Herk A.M. Chemistry and technology of emulsion polymerization, 2nd Edition. New Jersey, Hoboken: Wiley, 2013. 376 p.
2. Harkins W.D. A general theory of the mechanism of emulsion polymerization // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 6. P. 1428–1444. DOI: 10.1021/ja01198a053
3. Smith W., Ewart R. Kinetics of emulsion polymerization // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 6. P. 592–599.
4. Higuchi T. [et al.] Suprapolymer structures from nanostructured polymer particles // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. № 28. P. 5125–5128.
5. Srivastava S. [et al.] 25th Anniversary Article: Polymer–particle composites: Phase stability and applications in electrochemical energy storage // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 2. P. 201–234.
6. Thakur M., Thakur V. Handbook of polymers for pharmaceutical technologies. Vol. 4. Bioactive and compatible synthetic/hybrid polymers. New Jersey, Hoboken: Wiley, 2016. 434 p.
7. Mittal V. Polymer nanocomposites by emulsion and suspension polymerization. Cambridge: RSC Publ., 2010. 332 p.
8. Such C., Rizzardo E., Serelis A., Hawket B., Gilbert R., Ferguson C., Hughes R. Aqueous dispersions of polymer particles : пат. США 10/498502; заявл. 20.12.2002; опубли. 29.06.2010, Бюл. № 12. 29 с.
9. Chern C.S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics // Prog. Polym. Sci. 2006. V. 31. № 5. P. 443–457.
10. Stubbs J.M. [et al.] Polymer phase separation in composite latex particles. 1. Considerations for the nucleation and growth mechanism // Comptes Rendus Chimie. 2003. V. 6. № 11. P. 1217–1232.
11. Bannwarth M. [et al.] Colloidal polymers with controlled sequence and branching constructed from magnetic field assembled nanoparticles // ACS Nano. 2015. V. 9. № 3. P. 2720–2728.
12. Грицкова И.А. Эмульсионная полимеризация малорастворимых в воде мономеров : дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1979.
13. Vogel N. [et al.] Advances in colloidal assembly: The design of structure and hierarchy in two and three dimensions // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 13. P. 6265–6311.
14. Medvedev S.S., Gritskova I.A., Zuikov A.V., Sedakova L.I., Berejnoi G.D. The emulsion polymerization of styrene in the presence of nonionic emulsifiers // J. Macromol. Sci. Chem. 1973. V. A 7. № 3. P. 715–736.
15. Sperling L.H., Sarge H.D. Joined and sequential interpenetrating polymer networks based on poly(dimethylsiloxane) // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16. № 11. P. 3041–3046.
16. Hiemenz P., Lodge T. Polymer Chemistry, 2nd Edition. Boca-Raton: CRC Press, 2007. 608 p.

17. Friis N., Hamielec A.E. Kinetics of styrene emulsion polymerization // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1973 V. 11. № 12. P. 3321–3325.
18. Napper D.H. Particle morphology in emulsion polymerization // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1971. V. 9. № 7. P. 2089–2091.
19. Vanderhoff J.W. Core-shell morphology in emulsion polymerization. New Orleans: Third Annual Water Borne Symposium, 1976.
20. Plessis C. [et al.] Seeded semibatch emulsion polymerization of n-butyl acrylate. Kinetics and structural properties // Macromolecules. 2000. V. 33. № 14. P. 5041–5047.
21. Linne M.A. [et al.] On the structure and conformation of polymer chains in latex particles. I. Small-angle neutron scattering characterization of polystyrene latexes of small diameter // J. Macromol. Sci. Part B. 1988. V. 27. № 2-3. P. 181–216.
22. Yang S.I., Klein A., Sperling L.H. Development of supermolecular structure in polystyrene latexes // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1989. V. 27. № 8. P. 1649–1662.
23. Fisher L.W. [et al.] Neutron scattering from interfacially polymerized core-shell latexes // J. Colloid and Interface Sci. 1988. V. 123. № 1. P. 24–35.
24. Chern C.S., Poehlein G.W. Polymerization in nonuniform latex particles: Distribution of free radicals // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1987. V. 25. № 2. P. 617–635.
25. Yilmaz F. Polymer Science. Rijeka: InTech, 2013. 246 p.
26. Gonzalez-Ortiz L.J., Asua J.M. Development of particle morphology in emulsion polymerization. 1. Cluster dynamics // Macromolecules. 1995. V. 28. № 9. P. 3135–3145.
27. Gonzalez-Ortiz L.J., Asua J.M. Development of particle morphology in emulsion polymerization. 2. Cluster dynamics in reacting systems // Macromolecules. 1996. V. 29. № 1. P. 383–389.
28. Durant Y.G., Sundberg D.C. Latex particle morphology, fundamental aspects: A review // Polym. React. Eng. 2003. V. 11. № 3. P. 379–432.
29. Stubbs J.M., Sundberg D.C. A round robin study for the characterization of latex particle morphology – multiple analytical techniques to probe specific structural features // Polymer. 2005. V. 46. № 4. P. 1125–1138.
30. Stubbs J.M., Durant Y.G., Sundberg D.C. Polymer phase separation in composite latex particles. 1. Considerations for the nucleation and growth mechanism // Comptes Rendus Chimie. 2003. V. 6. № 11-12. P. 1217–1232.
31. Stubbs J.M., Sundberg D.C. The dynamics of morphology development in multiphase latex particles // Prog. Org. Coat. 2008. V. 61. № 2-4. P. 156–165.
32. Stubbs J.M., Carrier R., Sundberg D.C. Monte Carlo simulation of emulsion polymerization kinetics and the evolution of latex particle morphology and polymer chain architecture // Macromol. Theor. Simul. 2008. V. 17. № 4-5. P. 147–162.
33. Michler G.H. Electron microscopy of polymers (Springer Laboratory). Berlin: Springer, 2008. 473 p.
34. Kato K. Die elektronenmikroskopischen Darstellungen von ABS-Kunststoffen // Colloid Polym. Sci. 1967. V. 220. № 1. P. 24–31.
35. Okubo M. [et al.] Control of the morphology in particles produced by seed-emulsion polymerization // Kobunshi Ronbunshu. 1979. V. 36. № 7. P. 459–464.
36. Okubo M. [et al.] New seed emulsion polymerization and distribution of polymers in

product particles // *Kobunshi Ronbunshu*. 1974. V. 31. № 9. P. 576–586

37. Kanig G., Neff H. Ein neues Kontrastierverfahren für die elektronenmikroskopische Untersuchung von säure- und estergruppenhaltigen Polymersystemen // *Colloid Polym. Sci.* 1975. V. 253. № 1. P. 29–31.

38. Maron S.H., Elder M.E., Ulevitch I.N. Determination of surface area and particle size of synthetic latex by adsorption I. Latices containing fatty acid soaps // *J. Colloid Sci.* 1954. V. 9. № 2. P. 89–103.

39. Birdi K.S. *Handbook of surface and colloid chemistry*. Boca-Raton: CRC Press, 2008. 756 p.

40. Okubo M., Yamada A., Matsumoto T. Estimation of morphology of composite polymer emulsion particles by the soap titration method // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1980. V. 18. № 11. P. 3219–3228.

41. Sawyer L.C., Grubb D.T., Meyers G.F. *Polymer microscopy: Characterization and evaluation of materials*. Berlin: Springer, 2008. 540 p.

42. Longo A. [et al.] Energy-dispersive small-angle x-ray scattering for investigating polymer morphology: Static and time-resolved experiments // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. № 20. P. 4798–4800.

43. Dean K.M., Cook W.D., Lin M.Y. Small angle neutron scattering and dynamic mechanical thermal analysis of dimethacrylate/epoxy IPNs // *Eur. Polym. J.* 2006. V. 42. № 10. P. 2872–2887.

44. Nicolais L., Borzacchiello A., Lee S. *Wiley Encyclopedia of Composites, 5 Volume Set, 2nd Edition*. New Jersey, Hoboken: Wiley, 2012. 3344 p.

45. Okubo M. [et al.] // *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.* 1981. V. 19. № 3. P. 143–147.

46. Butt H.J., Cappella B., Kappl M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications // *Surface Sci. Rep.* 2005. V. 59. № 1-6. P. 1–152.

47. Okubo M., Seike M., Matsumoto T. Studies on suspension and emulsion. LX. Composite polymer emulsion film with temperature-sensitive properties // *J. Appl. Polym. Sci.* 1983. V. 28. № 1. P. 383–390.

48. Kantz M. *Chemical analysis and characterization of polymer composite materials*. Wiley-Blackwell, 2012. 3342 p.

49. Thakur V., Thakur M., Pappu A. *Hybrid polymer composite materials, 1st Edition*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2017. 430 p.

50. Kim Ch., Randow Ch., Sano T. *Hybrid and hierarchical composite materials*. Berlin: Springer, 2015. 356 p.

51. Torza S., Mason S. J. Three-phase interactions in shear and electrical fields // *J. Colloid and Interface Sci.* 1970. V. 33. № 1. P. 67–83.

52. Chen Y.C., Dimonie V.L., Shaffer O.L., El-Aasser M.S. Development of morphology in latex particles: The interplay between thermodynamic and kinetic parameters // *Polymer Int.* 1993. V. 30. № 2. P. 185–194.

53. Durant Y.G., Sundberg D.C. Progress in predicting latex-particle morphology and projections for the future // *ACS Symp. Ser.* 1997. V. 663. P. 44–56.

54. Sundberg D.C., Casassa A.P., Pantazopoulos J., Muscato M.R. Morphology development of polymeric microparticles in aqueous dispersions. I. Thermodynamic considerations // *J. Appl. Polym. Sci.* 1990. V. 41. № 7-8. P. 1425–1442.

55. Kim J.W., Suh K.D. Monodisperse polymer particles synthesized by seeded polymerization

- techniques // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2008. V. 14. № 1. P. 1–9.
56. Jonsson J-E.L., Hassander H., Jansson L.H., Tornel B. Morphology of two-phase polystyrene/poly(methyl methacrylate) latex particles prepared under different polymerization conditions // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 1. P. 126–131.
57. Wang T. [et al.] Poly(methyl methacrylate)/polystyrene composite latex particles with a novel core/shell morphology // *J. Mater. Sci.* 2010. V. 45. № 12. P. 3392–3395.
58. Chen Y.C., Dimonie V.L., El-Aasser M.S. Interfacial phenomena controlling particle morphology of composite latexes // *J. Appl. Polym. Sci.* 1991. V. 42. № 4. P. 1049–1063.
59. Chen S.A., Lee S.T., Lee S.J. Shell growth mechanism in emulsifier-free emulsion polymerization: Morphological and kinetic studies // *Polymer Int.* 1993. V. 30. № 4. P. 461–468.
60. Okubo A. Adsorption of trypsin onto poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/polystyrene composite microspheres and its enzymatic activity // *J. Appl. Polym. Sci.* 1987. V. 34. № 4. P. 1439–1446.
61. Yang S.F., Xiong P.T., Gong T., Lu D.P., Guan R. St-BA copolymer emulsions prepared by using novel cationic maleic dialkyl polymerizable emulsifier // *Eur. Polym. J.* 2005. V. 41. № 12. P. 2973–2979.
62. Pichot C. Surface-functionalized latexes for biotechnological applications // *Cur. Opin. Colloids Interface Sci.* 2004. V. 9. № 3. P. 213–221.
63. Ferguson C.J., Russell G.T., Gilbert R.G. Synthesis of latices with hydrophobic cores and poly(vinyl acetate) shells. 2. Use of poly(vinyl acetate) seeds // *Polymer*. 2003. V. 44. № 9. P. 2607–2619.
64. Zhao K., Sun P., Liu D., Dai G. The formation mechanism of poly(vinyl acetate)/poly(butyl acrylate) core/shell latex in two-stage seeded semi-continuous starved emulsion polymerization process // *Eur. Polym. J.* 2004. V. 40. № 1. P. 89–96.
65. Kirsch S., Landfester K., Shaffer O., El-Aasser M.S. Particle morphology of carboxylated poly-(n-butyl acrylate)/poly(methyl methacrylate) composite latex particles investigated by TEM and NMR // *Acta Polymerica*. 1999. V. 50. № 10. P. 347–362.
66. Sundberg D.C., Durant Y.G. Latex particle morphology, fundamental aspects: A review // *Polym. React. Eng.* 2003. V. 11. № 3. P. 379–432.
67. Matyjaszewski K., Pyun J. Preparation of nanocomposite structures by controlled polymerization : патент США 09/972046; заявл. 05.10.2001; опубл. 30.09.2003, Бюл. № 12. 36 с.
68. Lee D.Y., Ishikawa T. The formation of “inverted” core-shell latexes // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1983. V. 21. № 1. P. 147–154.
69. Choi I.W., Lee K.W. Morphology of latex particles formed by poly(methyl methacrylate)-seeded emulsion polymerization of styrene // *J. Polym. Sci.* 1985. V. 30. № 5. P. 1903–1926.
70. Laurent A. Microspheres and nonspherical particles for embolization // *Techniques in Vascular and Interventional Radiology*. 2007. V. 10. № 4. P. 248–256.
71. Matsumoto T., Okubo M., Shibao S. // *Kobunshi Ronbunshu*. 1976. V. 33. № 10. P. 575–583
72. Okubo M., Katsuto Y., Matsumoto T. Rupture of anomalous composite particles prepared by seeded emulsion polymerization in aging period // *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.* 1980. V. 18. № 7. P. 481–486.
73. Okubo M., Ando M., Yamada A., Katsuda Y., Matsumoto T. Studies on suspension and emulsion. XLVII. Anomalous composite polymer emulsion particles with voids produced by seeded emulsion polymerization // *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.* 1981. V. 19. № 3. P. 143–147.

74. Okubo M., Katsuada Y., Matsumoto T. Studies on suspension and emulsion. LI. Peculiar morphology of composite polymer particles produced by seeded emulsion polymerization // J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett. 1982. V. 20. № 1. P. 45–51.
75. Min T.J., Klein A., El-Aasser M.S., Vanderhoff J.W. Morphology and grafting in polybutylacrylate–polystyrene core–shell emulsion polymerization // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1983. V. 21. № 10. P. 2845–2861.
76. Okubo M., Katsuada Y., Yamada A., Matsumoto T. Studies on suspension and emulsion. XXXIX. Control of the morphology in particles produced by seed-emulsion polymerization // Kobunshi Ronbunshu. 1979. V. 36. № 7. P. 459–464.
77. Ikada Y., Horii F., Sakurada I. Emulsifying effect of graft copolymer for the homopolymer // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1973. V. 11. № 3. P. 27–40.
78. Wypych G. Handbook of polymers. Ontario: ChemTec Publishing, 2016. 712 p.
79. Dufal S. [et al.] Prediction of thermodynamic properties and phase behavior of fluids and mixtures with the SAFT- γ Mie group-contribution equation of state // J. Chem. & Eng. Data. 2014. V. 59. № 10. P. 3272–3288.
80. Cavaille J.Y., Jourdan C., Kong X.Z., Perez J., Pichot C., Guillot J. Comparison of micromechanical properties of latex films obtained by different emulsion copolymerization pathways // Polymer. 1986. V. 27. № 5. P. 693–702.
81. Bamford C.H., Eastmond G.C., Whittle D. Network properties: (1) Multiple glass transitions // Polymer. 1971. V. 12. № 4. P. 247–257.
82. Sperling L.H., Chiu T.W., Hartman C.P., Thomas D.A. Latex Interpenetrating polymer networks // Int. J. Polym. Mater. & Polym. Biomater. 1972. V. 1. P. 331–341.
83. Sperling L.H. Interpenetrating polymer networks and related materials // J. Polym. Sci.: Macromol. Rev. 1977. V. 12. № 1. P. 141–180.
84. Sperling L.H., Chiu T.W., Thomas D.A. Glass transition behavior of latex interpenetrating polymer networks based on methacrylic/acrylic pairs // J. Appl. Polym. Sci. 1973. V. 17. № 8. P. 2443–2455.
85. Lorentz J.E., Thomas D.A., Sperling L.H. Viscoelastic properties of acrylic latex interpenetrating polymer networks as broad temperature span vibration damping materials // ACS Symp. Ser. 1976. V. 24. P. 306–329.
86. Anderson J.N., Baczek S.K., Adams H.E., Vescelius L.E. Functionality distribution of hydroxyl-terminated polybutadienes using gel permeation chromatography. I. The method and calibration procedure // J. Appl. Polym. Sci. 1975. V. 19. № 8. P. 2225–2277.
87. Thickett S.C., Gilbert R.G. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms // Polymer. 2007. V. 48. № 24. P. 6965–6991.
88. Vale H.M., McKenna T.F. Modeling particle size distribution in emulsion polymerization reactors // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. № 10. P. 1019–1048.
89. Dokucu M.T., Park M.J., Doyle F.J. Reduced-order methodologies for feedback control of particle size distribution in semi-batch emulsion copolymerization // Chem. Eng. Sci. 2008. V. 63. № 5. P. 1230–1245.
90. Misra S.C., Pichot C., El-Aasser M.S., Vanderhoff, J.W. Effect of emulsion polymerization process on the morphology of vinyl acetate–butyl acrylate copolymer latex films // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1979. V. 17 № 7. P. 567–572.
91. Kang K., Kan C., Du Y., Liu D. Synthesis and properties of soap-free poly(methyl

methacrylate–ethyl acrylate–methacrylic acid) latex particles prepared by seeded emulsion polymerization // *Eur. Polym. J.* 2005. V. 41. № 3. P. 439–445.

92. Chern C.S., Hsu H. Semibatch emulsion copolymerization of methyl methacrylate and butyl acrylate // *J. Appl. Polym. Sci.* 1995. V. 55. № 5. P. 571–581.

93. Guiot A., Guillot J., Pichot C., Rios L. New design for producing constant-composition copolymers in emulsion polymerization // *ACS Symp. Ser.* 1981. V. 165. P. 415–436.

94. Pichot C. Recent developments in the functionalization of latex particles // *Macromol. Chem. Phys. Macromol. Symposia.* 1990. V. 35/36. P. 327–347.

95. Kim J.H., Chainey M., El-Aasser M.S., Vanderhoff J.W. Preparation of highly sulfonated polystyrene model colloids // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1989. V. 27. № 10. P. 3187–3199.