

МЕХАНИЗМ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОТЛИЧИЯ ОТ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В МАССЕ И В РАСТВОРЕ

А.П. Титов

Воронежский филиал ФГУП "НИИСК"

В настоящее время имеется достаточно обширная обзорная литература по механизму эмульсионной полимеризации [1-3]. В ней отмечается влияние растворимости мономеров и инициаторов в воде, а также роль других факторов.

При ознакомлении с литературой по этому вопросу обращает на себя внимание отсутствие обобщенных представлений о механизме эмульсионной полимеризации применительно к практическим задачам производства синтетических каучуков.

В связи с этим представляется целесообразным изложение общих основных отличий эмульсионной полимеризации от свободнорадикальной полимеризации в массе и растворе.

Эмульсионная полимеризация протекает в эмульсии, состоящей из дисперсионной среды (воды), растворенного в ней эмульгатора и капель мономера. При достижении критической концентрации молекулы эмульгатора агрегируются в мицеллы, в которых коллоидно растворяются мономеры и другие компоненты эмульсии. Необходимым компонентом является также инициатор или окислительно-восстановительная иницирующая группа веществ.

Элементарные реакции цепного свободнорадикального процесса полимеризации [4] в массе, растворе и эмульсии одни и те же и константы скоростей каждой из них выражаются уравнением Аррениуса:

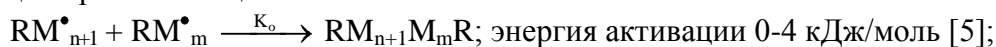
$$K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}};$$

возникновение первичных свободных радикалов $I \rightarrow R^\bullet$; требует наибольшей энергии активации - при термическом распаде инициатора $I \sim 130$ кДж/моль [5], при окислительно-восстановительном распаде ~ 40 кДж/моль [6];

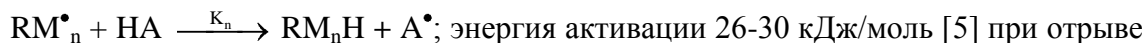
собственно иницирование роста цепи $R^\bullet + M \rightarrow RM^\bullet$; требует меньшей энергии активации 22-26 кДж/моль [5];

рост цепи $RM^\bullet + nM \xrightarrow{K_p} RM_{n+1}^\bullet$; энергия активации 22-26 кДж/моль [5];

обрыв цепи рекомбинацией



передача цепи



атома водорода от α -метиленовой группы ненасыщенного соединения;

начало роста новой цепи $A^\bullet + M \rightarrow$.

Приведенные величины энергии активации относятся к процессу в массе.

Топохимические особенности полимеризации в эмульсии приводят к отличиям в скоростях этих элементарных реакций, кинетике суммарного цепного процесса и характеристике получаемого полимера.

При полимеризации в массе и растворе происходит бимолекулярный обрыв растущих цепей их рекомбинацией или диспропорционированием. Поэтому увеличение скорости иницирования и соответственно скорости полимеризации приводит к снижению молекулярной массы образующегося полимера. Это выражается уравнением, основанным на представлении о стационарности цепного свободнорадикального процесса полимеризации, который сопровождается образованием достаточно длинных реакционных и высокополимерных цепей, для упрощения и большей наглядности предполагают отсутствие элементарных реакций передачи цепи [4]:

$$\bar{P} = \frac{K_p \cdot \eta \cdot \bar{M}}{K_o \cdot \eta^2},$$

где \bar{P} - средняя степень полимеризации;
 K_p - константа скорости элементарной реакции роста цепи;
 K_o - константа скорости элементарной реакции обрыва цепи (рекомбинацией);
 $[n]$ - концентрация свободных радикалов;
 $[M]$ - концентрация мономера.

Для начальной стадии полимеризации это иллюстрируется рис. 1.

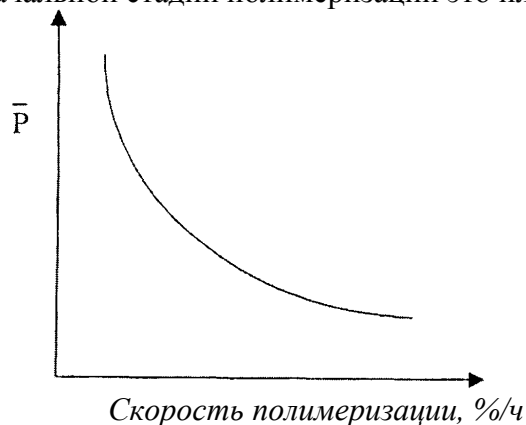


Рис. 1. Изменение средней степени полимеризации в массе при увеличении скорости процесса

Дальнейшее увеличение скорости инициирования полимеризации в конечном итоге приводит к предельной скорости процесса. Это связано с увеличением скорости бимолекулярного обрыва цепей с участием первичных радикалов. При увеличении концентрации свободных радикалов будут образовываться все более низкомолекулярные продукты. В конечном итоге может нарушиться цепной процесс.

Инициирование полимеризации в эмульсии зависит от растворимости мономера и инициатора в воде и мицеллах, а также инициатора в мономере и может осуществляться в мицеллах эмульгатора, в каплях микроэмульсии мономера и в водном растворе. При этом даже при минимальной растворимости мономера и инициатора в воде, например растворимость динитрила азо-бис-изомасляной кислоты (диниза) и стирола 0,036%, может идти инициирование [7]. В зависимости от природы эмульгатора, мономера и инициатора одно из этих мест может быть доминирующим. Однако в любом из этих случаев образующиеся макромолекулы сразу же набухают в собственном мономере. Таким образом, образуются полимерно-мономерные частицы, покрытые на поверхности защитным адсорбционным слоем эмульгатора. Дальнейший процесс полимеризации идет в этих частицах за счет имеющегося там мономера. Далее последний поступает в них из капель мономера эмульсии.

Таким образом, с первых мгновений начала эмульсионной полимеризации, в отличие от полимеризации в массе и растворе, образуются полимерно-мономерные частицы. Полимерно-мономерные частицы содержат около 50% полимера в зависимости от природы мономера (меньшее количество полимера для полярных мономеров) [2].

Это иллюстрирует рис. 2

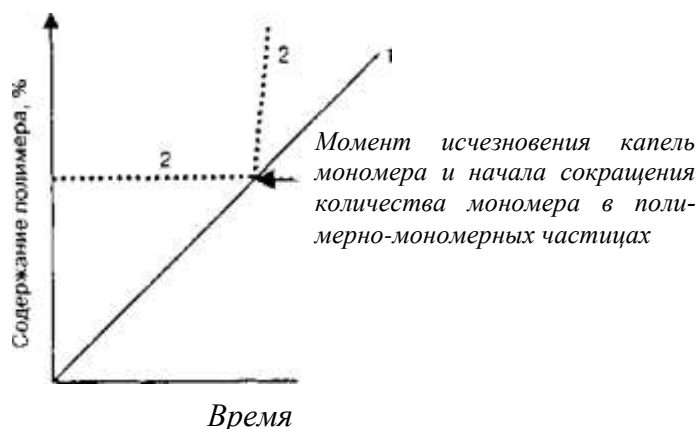


Рис. 2. Изменение содержания полимера по ходу полимеризации в зоне реакции: 1 - в массе; 2 - в латексных частицах

На рис. 3 показаны последовательно протекающие этапы эмульсионной полимеризации в зависимости от изменения коллоидно-химических свойств системы.

I - конверсия от 0 до 5-10%. Есть мицеллы и капли мономера. Формируются полимерно-мономерные частицы. Полимеризация идет за счет коллоидно растворимого мономера или начинается в воде или в каплях микроэмульсии мономера. Поверхность образующихся полимерно-мономерных частиц покрывается адсорбционным слоем молекул эмульгатора. По мере формирования частиц скорость полимеризации быстро увеличивается до постоянной величины стационарного периода кинетики полимеризации.

II - конверсия от 5-10 до 50-70%. Мицелл нет. Сформированы полимерно-мономерные частицы. Поверхностное натяжение возросло, так как молекулы эмульгатора из мицелл и раствора перешли в адсорбционные слои. Полимеризация идет с постоянной скоростью за счет имеющегося мономера в набухших частицах и за счет диффузии мономера из капель в полимерно-мономерные частицы. Количество полимера в частицах постоянное.

III - в полимерно-мономерных частицах начинает исчерпываться мономер, так как исчезли капли мономера. Скорость полимеризации снижается. Количество полимера в полимерно-мономерных частицах растет.

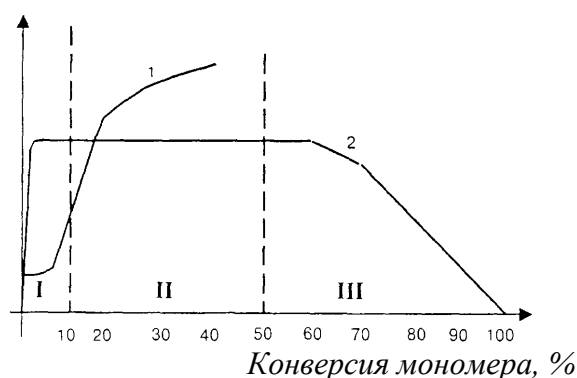


Рис. 3. Схема протекания отдельных коллоидно-химических стадий эмульсионной полимеризации: 1 - поверхностное натяжение; 2 - скорость полимеризации

Протекание эмульсионной полимеризации в отдельных полимерно-мономерных частицах значительно ограничивает бимолекулярный обрыв растущих полимерных цепей. Такое же влияние оказывает и вязкость в полимерно-мономерных частицах за счет значительного содержания в них полимера и проявления гель-эффекта (снижения скорости обрыва цепи с увеличением вязкости). В результате в отличие от полимеризации в массе и растворе, это увеличивает

скорость полимеризации и одновременно молекулярную массу образующегося полимера.

Скорость эмульсионной полимеризации сохраняется постоянной до исчезновения капель мономера. Это, по-видимому, говорит о том, что диффузия мономера из капель в полимерно-мономерные частицы не лимитирует скорости полимеризации. По представлениям С.С.Медведева, особенно на мицеллярной стадии процесса может происходить столкновение частиц между собой, между мицеллами и адсорбционными слоями эмульгатора и обмен своими составными компонентами [1]. Таким образом, имеет место взаимозависимость процессов полимеризации, протекающих в различных латексных частицах.

В процессе полимеризации, в том числе из-за недостатка эмульгатора для обеспечения эффективных защитных адсорбционных слоев на поверхности полимерно-мономерных частиц, может происходить их слипание - укрупнение с сохранением общей их поверхности. Это более характерно для полярных мономеров (рис. 4 и 5) [1].

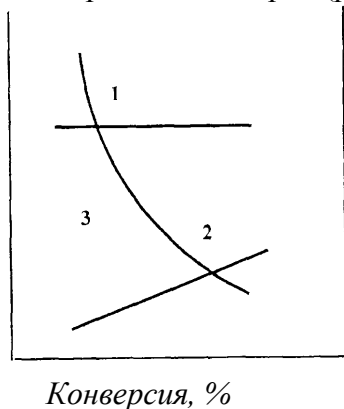


Рис. 4. График зависимости суммарной поверхности (1), диаметра (2) и количества (3) латексных частиц от степени конверсии при полимеризации стирола

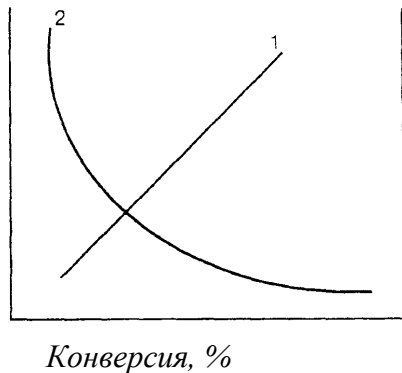


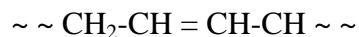
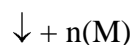
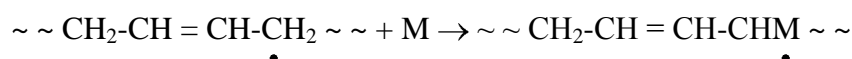
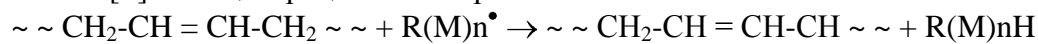
Рис. 5. График зависимости количества (2) и диаметра (1) латексных частиц от степени конверсии при полимеризации метилметакрилата.

В связи с особенностями цепного свободно-радикального процесса эмульсионной полимеризации каждая макромолекула образуется в течение небольшого времени (порядка минут). Средняя степень полимеризации на стационарном этапе постоянна. Поэтому при отсутствии в эмульсии специальных веществ регуляторов средняя молекулярная масса образующегося каучука уже в начале процесса будет большой, что затруднит его переработку на соответствующем оборудовании.

Кроме того, наличие с самого начала эмульсионной полимеризации значительного количества полимера в полимерно-мономерных частицах резко увеличивает вероятность протекания нежелательных побочных бимолекулярных реакций разветвления и сшивки макромолекул, по-видимому, прежде всего по механизму передачи цепи по схеме:

$$V_{\text{разветвл.}} = K \cdot [n] \cdot [P],$$

где $V_{\text{разветвл.}}$ - скорость реакции разветвления;
 $[п]$ - концентрация свободных радикалов;
 $[P]$ - концентрация полимера.



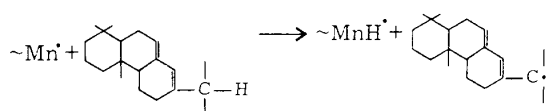
?

Возможны дальнейшие подобные реакции передачи цепи и присоединения по двойной связи с образованием в конечном итоге геля.

В связи с этим для компенсации этого нежелательного процесса и обеспечения удовлетворительного качества полимера и его вулканизатов необходимо в полимеризационную систему еще до начала полимеризации вводить вещества регуляторы. Они снижают молекулярную массу полимера в результате передачи цепи, что смещает точку гелеобразования в сторону более высоких конверсий. Подтверждено экспериментально [8], что только введение регулятора до начала полимеризации обеспечивает удовлетворительные свойства бутадиен-стирольных каучуков и их вулканизатов.

Энергия активации элементарной реакции передачи цепи больше энергии активации элементарной реакции роста. Поэтому снижение температуры полимеризации также уменьшит вероятность разветвления и сшивки макромолекул. В связи с этим основная масса каучуков эмульсионной полимеризации производится при температуре процесса 5°C.

Элементарные реакции эмульсионной полимеризации могут протекать не только в мицеллах, но и в адсорбционных слоях эмульгатора на поверхности полимерно-мономерных частиц, т.е. в контакте с молекулами эмульгатора [1]. Это предполагает возможность, в определенных случаях, увеличения вероятности участия эмульгатора в элементарных реакциях цепного процесса полимеризации. Автором и др. показано [9.10], что за счет увеличенной концентрации молекул мыла канифоли в реакционной зоне резко увеличивается скорость реакции передачи цепи с их участием. При этом образуются менее активные свободные радикалы из-за сильного эффекта сопряжения



Вследствие этого усиливается торможение полимеризации и снижается молекулярная масса полимера (табл. 1).

Таблица 1

Влияние канифоли и ее мыла на полимеризацию стирола и метилметакрилата при 50°C с инициатором динизом [2]

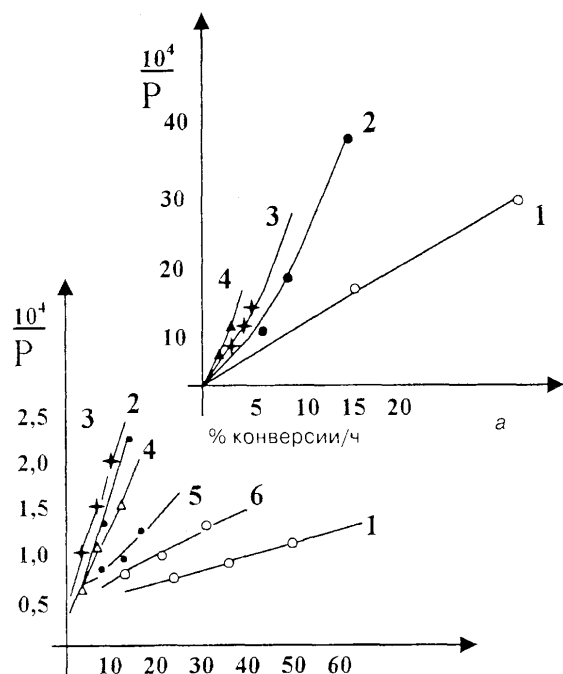
Мономер	Способ полимеризации	Тип и содержание (%) добавки	Относительная скорость полимеризации	Молекулярная масса полимера
Стирол (растворимость в воде при 45°C $3,6 \cdot 10^{-2}$ %мас.)	В массе	Без добавки	1,00	130000
		Канифоль (5)	0,20	25000
		Диспропорционированная канифоль (5)	0,70	45000
	В эмульсии	Мыло стеариновой кислоты (5)	4,00	3300000
		Мыло канифоли (5)	0,16	84000

		Мыло диспропорционированной канифоли (5)	0,30	200000
		Мыло стеариновой кислоты (2) и мыло канифоли (5) при глубине полимеризации 20%	3,60	-
		То же, до начала полимеризации	0,60	-
Метилметакрилат (растворимость в воде при 45°C 1,5% мас.)	В массе	Без добавки	1,00	2600000
		Канифоль (5)	0,14	200000
		Диспропорционированная канифоль (5)	0,85	-
	В эмульсии	Мыло стеариновой кислоты (5)	1,70	-
		Мыло канифоли (5)	0,34	-
		Мыло диспропорционированной канифоли (5)	0,68	-

Эффект торможения мылом канифоли эмульсионной полимеризации метилметакрилата значительно слабее, чем для стирола. Это, по-видимому, связано с заметной растворимостью метилметакрилата в воде и иницированием его полимеризации, что существенно уменьшает или исключает мицеллярную стадию полимеризации. На более поздних стадиях полимеризации стирола тормозящее влияние мыла канифоли также сказывается значительно меньше. Это доказывается опытами с добавкой к стиролу мыла стеариновой кислоты до начала процесса и мыла канифоли в одном случае до начала полимеризации, а в другом при 20%-ной конверсии мономера (см. табл. 1). При этом существенное снижение скорости полимеризации наблюдается только при добавке мыла канифоли до начала процесса. По-видимому, тормозящее влияние мыла канифоли в основном проявляется на мицеллярной стадии полимеризации.

Данные (табл. 2) говорят о значительном ускорении распада гидроперекисных инициаторов, а также перекиси бензоила и диниза под влиянием эмульгатора [1,3]. Это может быть связано с концентрированием молекул гидроперекисей в мицеллах эмульгатора или с концентрирующим и ориентирующим действием на инициаторы адсорбционных слоев. Это является одним из факторов, определяющих ускорение полимеризации в эмульсии в сравнении с полимеризацией в массе и растворе.

Автором и др. показано [11], что, по-видимому, по той же причине участие гидроперекисей в передаче цепи также несколько усиливается при полимеризации в эмульсии (рис. 6). С этой целью исследована полимеризация стирола в массе и эмульсии при 63°C, иницированная за счет термического распада различных гидроперекисей.



б

Скорость полимеризации, % конверсии/ч

Рис. 6. Сравнение зависимости обратной величины средней степени полимеризации ($10^4/P$) от скорости процесса, инициированного различными гидроперекисями и динизом и проводимого в массе (а) и в эмульсии (б):

1 - диниз; 2 - гидроперекись 1,1 - дифенилметана; 3 - гидроперекись изопропилбензола; 4 - гидроперекись диизопропилбензола; 5 - гидроперекись изопропилциклогексилбензола; 6 - гидроперекись параментана.

Таблица 2

Сопоставление энергий активации полимеризации стирола в массе и эмульсии [1]

Условия полимеризации стирола	Энергия активации, кДж/моль	
	общая	инициирования
Полимеризация, инициированная перекисью бензоила, при 50°C:		
в массе	90	107
в эмульсии с лауратом натрия (4,7%)	47	-
с алкилсульфонатом (5%)	69	90
Полимеризация, инициированная гидроперекисью бутилизопропилбензола, при 50°C:		
в массе	76	109
с алкилсульфонатом (6%)	53	82
Полимеризация, инициированная динизом, при 60°C:		
в массе	90	138
в эмульсии с алкилсульфонатом(1%)	56	82

Об участии инициатора в реакции передачи цепи говорит нарушение прямолинейной зависимости обратной степени полимеризации от скорости процесса [5]. При этом, чем больше отклонение от прямолинейной зависимости, тем в большей степени инициатор участвует в реакции передачи цепи. Для сравнения взят также диниз, который, как известно, не участвует в реакции передачи цепи. Наиболее активна в реакции передачи цепи гидроперекись изопропил-

бензола. В связи с этим, а также из-за меньшей дозировки применение более активных гидроперекисных инициаторов (гидроперекиси изопро-пилциклогексилбензола, параментана и др.) требует значительного увеличения количества регулятора третичного додецилмеркаптана в полимеризационных рецептурах.

В отдельных случаях имеет место химическое взаимодействие пероксидов с молекулами эмульгаторов, например катионоактивных, содержащих четвертичный атом азота. При этом четвертичные соединения превращаются в третичные амины, механизм взаимодействия которых с пероксидами общеизвестен [3].

Небольшое ускорение распада наблюдается и для персульфата. Предполагается, что это связано или с химическим взаимодействием эмульгатора с персульфатом или с образованием комплексов, в которых персульфат распадается с большей скоростью [3].

С.С.Медведевым с сотрудниками [12] показана принципиальная возможность влиять за счет природы эмульгатора на микроструктуру образующегося полимера. Ими установлено, что катионный эмульгатор цетилпиридиний хлорид влияет на акты роста цепей полиметилметакрилата. В результате образуется синдиотактический кристаллический полимер.

Автором и др. показано [13], что при эмульсионной полимеризации изопрена при 5°C до конверсии около 10%, инициированной окислительно-восстановительной системой гидроперекись диизопропилбензола - железотрилоновый комплекс - ронгалит с эмульгатором сернокислым эстерамином, в сравнении с применением анионоактивных жирнокислого мыла, некаля и неоиноногенного эмульгатора ОП-10 образующийся полиизопрен содержит в десять раз меньшую сумму звеньев 1,2 и 3,4 (табл. 3). В случае применения сернокислого эстерамина трилон Б и ронгалит отсутствовали, а количество сернокислого железа увеличивалось.

Таблица 3

Микроструктура полиизопрена

Эмульгатор	Содержание звеньев, %			
	цис-1,4	транс-1,4	1,2	3,4
Жирнокислое мыло	20	70	5	5
Некаль	8	83	5	4
ОП-10 (продукт взаимодействия алкилфенола с десятью молекулами окиси этилена)	13	77	5	5
Сернокислый эстерамин	32	67	Сумма 1	

Природа эмульгатора влияет на эффективность действия регуляторов [8], увеличивая ее в ряду: мыло жирных кислот, мыло канифоли, алкилсульфонаты, алкиларил-сульфонаты. Регулирующая активность дипроксида заметно снижается с ростом длины цепи мыла жирных кислот от C₈ до C₁₆ [14]. Однако в случае третичного додецилмеркаптана этот фактор не влияет на его активность [15]. Эти закономерности могут быть связаны и с влиянием на скорость диффузии регулятора через адсорбционный слой эмульгатора.

Проведение полимеризации в водной эмульсии дает широкие возможности эффективно применения различных иницирующих окислительно-восстановительных систем с различным распределением по фазам эмульсии отдельных их компонентов [6].

Для сохранения качества образовавшегося полимера необходимо надежно оборвать процесс эмульсионной полимеризации на требуемой глубине. Было показано [16], что стопперирование обычными промышленными стопперами типа диметилдитиокарбамата связано с разложением гидроперекиси. Поэтому большое значение для эффективного стопперирования имеет обеспечение необходимой температуры и продолжительности реакции.

В связи с отмеченным выше протеканием реакции инициирования эмульсионной полимеризации на поверхности частиц и наличием межфазного обмена между частицами высказано предположение, что адсорбционные слои из молекул эмульгатора - основной фактор, определяющий кинетику эмульсионной полимеризации [1]. Если принять, что реакция между радика-

лами и мономером протекает быстро, а диффузия больших макромолекул медленно, то, следовательно, весь процесс сосредоточивается вблизи поверхности раздела в узкой зоне мономолекулярных слоев эмульгатора. Ширина этой области регулируется диффузией и в течение процесса до исчезновения капель мономера сохраняется постоянной. Это обстоятельство, а также наличие межфазного обменного взаимодействия между частицами, позволяет воспользоваться усреднением протекающих процессов по основному параметру - общему количеству эмульгатора в системе и рассматривать эмульсионную полимеризацию с ионными эмульгаторами как гомогенный процесс. В основу этого рассмотрения можно положить обычную систему реакций радикальной полимеризации с отнесением концентраций всех соединений к единице водной фазы. В случае применения маслорастворимого инициатора скорость полимеризации

$$V = K_1(I)^{1/2}[S] \cdot (M),$$

где (I) - концентрация инициатора в зоне пограничных слоев;

[S] - концентрация эмульгатора в водной фазе (здесь круглые скобки - концентрация в зоне реакции, квадратные - в водной фазе).

Средняя степень полимеризации

$$\bar{P} = K_1 \cdot \frac{(M)}{(I)^{1/2}};$$

$$V = K_2 \cdot (I)^{1/2} [S]^{1/2} (M);$$

$$\bar{P} = K_2 \cdot \frac{[S]^{1/2} \cdot (M)}{(I)^{1/2}}.$$

В этих соотношениях концентрация инициатора в степени 1/2 справедлива только при относительно малых концентрациях инициатора. Рост концентрации инициатора ведет к проявлению обрыва цепи первичными радикалами и при значительном увеличении концентрации инициатора приводит к независимости скорости полимеризации от концентрации инициатора.

Таким образом, для эмульсионной полимеризации также есть обратная зависимость степени полимеризации от скорости процесса, хотя она из-за особенности эмульсионного процесса значительно меньше выражена, чем для полимеризации в массе. Имеется также и факт предельной скорости из-за бимолекулярного обрыва цепей с участием первичных радикалов (рис. 7).

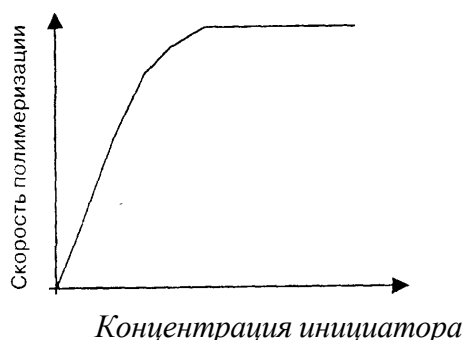


Рис. 7. Зависимость скорости эмульсионной полимеризации от концентрации инициатора

Представления С.С.Медведева о механизме эмульсионной полимеризации подтверждаются экспериментально и разделяются другими авторами [17-21]. Вместе с тем В.И.Елисеева [2] считает необходимым дополнительно учитывать полярность мономеров, так как это влияет на поведение частиц в ходе процесса полимеризации (дискретность или флокуляция), что в значительной степени определяется природой - полярностью образующейся поверхности.

Таким образом, как видно из рассмотренного материала, особенности механизма эмульсионной полимеризации содержат в себе расширенные потенциальные возможности управления процессом получения и качеством получаемых полимеров. То, что они еще далеко не пол-

ностью использованы убедительно показано О.В.Сиговым с сотрудниками проведенными в последнее время систематическими исследованиями эмульсионной сополимеризации бутадиена с нитрилом акриловой кислоты с использованием эмульгаторов и инициаторов различной природы [22-26].

Этими авторами показано, что за счет этих факторов можно влиять на состав, молекулярно-массовое распределение и микроструктуру сополимеров. Полученные результаты успешно использованы в промышленном производстве бутадиен-нитрильных каучуков.

Л и т е р а т у р а

1. Медведев С.С. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул // Эмульсионная полимеризация. — М.: Наука, 1968. — С. 5.
2. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии. — М.: Химия, 1980. — С. 43 -126.
3. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. — Л.: Химия, 1985. — С. 115-135.
4. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. — М.: Наука, 1966,— С. 7-20,185-215, 222-223,225-227.
5. Бреслер С.Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. — М.-Л.: Наука, 1963. —С. 187,210,253.
6. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И. Окислительно-восстановительные системы как источник свободных радикалов. — М.: Наука, 1972. — С. 92.
7. Ильменев П.Е., Литвиненко Г.И., Каминский В.А., Грицкова И.А. // ВМС. — 1988. — Т. (А)XXX, № 4. — С. 814.
8. Титов А.П., Ковтуненко Л.И. Новые способы получения и применения высокомолекулярных соединений латексов // Сб. тр. Воронежского филиала ВНИИСК. — Вып. 2. — М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 1978. —С. 26-27.
9. Титов А.П., Котов В.В. // ВМС. -1968.-ХБ, № 7. - С. 495-498.
10. Титов А.П., Котов В.В., Яковлева Л. И. // Каучук и резина. - 1990. - № 5. - С. 23-24.
11. Титов А.П., Котов В.В., Образцов А. Г. Мономеры и высокомолекулярные соединения // Тр. ВГУ. - Т. 73, вып. 2. - Воронеж: ВГУ, 1969. —С. 102-103.
12. Трубицина С.Н., Маргаритова М.Ф., Медведев С.С. // ДАН СССР. — 1966. —Т. 166,381.
13. Титов А.П., Котов В.В., Голод А.Е., Травникова Н.И. Мономеры, химия и технология СК // Тр. лаборатории химии высокомолекулярных соединений. — Воронеж: ВГУ, 1964. — Вып. 3. —С. 112-115.
14. Dvora k E. and H r a b a k F. //J. PolymerSci. Part C—1967. —№ 16, № 1-17. —4.2. — P. 1051-1099.
15. Титов А.П., Соколовская В.А., Ершова З.П. и др. Новые способы получения и применения высокомолекулярных соединений и латексов // Сб. тр. Воронежского филиала ВНИИСК. — Вып. 4. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. — С. 8-13.
16. Титов А.П., Папков В.Н., Смоль-янинова Т.С. // ЖПХ. — 1976. — Т. XLIX, №9.— С. 2041-2043.
17. O ' T o o l e Y . T . // J.Appl. Polymer Sci. —1965. — 9! — 1291. Цитируется по [1].
18. P o r t s A . Y . , M o o r e D . A . W a t e r s o n Y . // Makromol Chem. - 1965. - 89.- 156. Цитируется по [1].
19. B r o d n y a n J . Y . , C o h n - Y i n s b e r g E . , K o h n e n T h . // J. Polymer Sci. - 1965.- Аз. - 2392. Цитируется по [1].
20. Y r a n c i o M . , W i l l i a m s D . // J. Polymer Sci. - 1970. a-L - V. 8. - P. 617. Цитируется по [3].
21. K e u s c h P . , W i l l i a m s D . //Makromol. Sci. Chem. - 1973. - V. A7. - P. 623. Цитируется по [3].

22. С и г о в О . В . , Т и х о м и р о в Г . С . , З е л е н е в а О . А . , М о р м о С . И . Получение синтетических латексов и их модификация. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985, —С. 54.
23. З е л е н е в а О . А . , С и г о в О . В . , Т и х о м и р о в Г . С . и др. Каучуки эмульсионной полимеризации общего назначения. Синтез, модификация, качество // Тез. докл. II Всесоюзной конференции. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988, —С. 11.
24. З е л е н е в а О . А . , С и г о в О . В . , Т и х о м и р о в Г . С . , Ф и л и н о в Г . П . . Каучуки эмульсионной полимеризации общего назначения. Синтез, модификация, качество // Тез. докл. II Всесоюзной конференции. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. — С. 55-56.
25. З е л е н е в а О . А . , С и г о в О . В . , Т и х о м и р о в Г . С . , В а с и л ь е в а Т . Ф . . Каучуки эмульсионной полимеризации общего назначения. Синтез, модификация, качество // Тез. докл. II Всесоюзной конференции, —М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988, —С. 23.
26. С и г о в О . В . , З е л е н е в а О . А . , Т и х о м и р о в Г . С . , М о л ч а д с к и й А . С . Каучуки эмульсионной полимеризации общего назначения. Синтез, модификация, качество // Тез. докл. II Всесоюзной конференции. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989,—С. 11-16.