

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ

На правах рукописи

Чернышев Андрей Витальевич

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДИСПЕРСИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА СКАНИРУЮЩЕМ ПРОТОЧНОМ
ЦИТОМЕТРЕ.
РЕАКЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ АВТОУСКОРЕНИЯ.

01.04.17 - химическая физика, в том числе физика горения и взрыва

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:
доктор химических наук, профессор
Петров А. К.,
кандидат физико-математических наук
Мальцев В. П.

НОВОСИБИРСК - 1997

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
Введение	4
ГЛАВА 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
Введение	11
1. Сканирующий проточный цитометр	
2. Измерение полимерных микрочастиц на сканирующем проточном цитометре	22
3. Измерение концентрации стирола и полистирола методом УФ поглощения	31
4. Проведение дисперсионной полимеризации стирола	36
ГЛАВА 2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИСПЕРСИОННОЙ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	
Введение	37
1. Аналитическое решение основной кинетической схемы в приближении квазистационарных концентраций радикалов и независимости констант скорости от длины цепи	39
2. Влияние изменения вязкости среды в ходе реакции	49
3. Учет реакций передачи цепи и диспропорционирования	51
4. Теоретическое предсказание реакционного эффекта автоускорения в процессе образования нерастворимого полимера	55
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДИСПЕРСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА	
Введение	60

1.	Измерение основных кинетических параметров дисперсионной полимеризации стирола	61
2.	Экспериментальное наблюдение реакционного эффекта автоускорения в процессе образования нерастворимого полистирола	66
	Заключение	70
	Литература	75

ВВЕДЕНИЕ

Кинетика и механизм свободно-радикальной дисперсионной полимеризации относятся в настоящее время к числу интенсивно изучаемых процессов. Развитие техники получения полимерных дисперсий с контролируемым размером частиц в органических жидкостях в значительной мере определяется потребностями промышленности поверхностных покрытий¹⁵. Устойчивые полимерные дисперсии также широко используются в микроэлектронике, для диагностических методов в медицине и биологии, и пр.

Построение механизма свободнорадикальной дисперсионной полимеризации требует объединения химии полимеров и коллоидной химии. Такие объединенные модели возникли сравнительно недавно. Детальный же кинетический анализ подобных систем сильно затруднен, с одной стороны, наличием в системе огромного количества полимерных молекул и радикалов с различной длиной цепи, а с другой, - изменением растворимости и диффузионных свойств среды в ходе реакции. Кроме того, учет в таких системах диффузионной кинетики макромолекул представляет собой еще далеко не решенную проблему²⁵.

Для исследования дисперсионной полимеризации применяют разные методы, однако необходимость измерения и контроля размеров (и других параметров) образующихся полимерных микрочастиц требует разработки соответствующих приборов, позволяющих с большой скоростью и высокой точностью проводить подобные измерения. В последнее время в научных исследованиях и при технологическом контроле широкое распространение получили оптические анализаторы одиночных частиц. Светорассеяние является одним из измеряемых параметров в таких анализаторах. Наиболее перспективна для анализа одиночных частиц

техника проточной цитометрии. В проточных цитометрических системах частицы анализируются со скоростью до 300 тысяч в минуту, что является большим шагом вперед по сравнению с обычными микроскопическими методами, при использовании которых анализ сотен частиц занимает несколько часов.

В диссертационной работе впервые:

1. Для изучения кинетики и механизма дисперсионной радикальной полимеризации применен метод сканирующей проточной цитометрии.

2. Усовершенствованы гидродинамическая и оптическая части сканирующего проточного цитометра, что позволило повысить точность измерения одиночных частиц.

3. Получено эмпирическое уравнение для определения размеров частиц методом пролетной индикатрисы светорассеяния применительно к латексным частицам (размер от 1 до 12 мкм, показатель преломления от 1.50 до 1.60), использующее только один параметр индикатрисы – расстояние между минимумами после граничного угла.

4. Получено полное аналитическое решение основной кинетической схемы свободно-радикальной полимеризации в приближении квазистационарных концентраций для радикалов, и независимости констант скорости от длины полимерной цепи.

5. Предсказан теоретически и зарегистрирован в эксперименте реакционный эффект автоускорения в образовании нерастворимого полимера.

Практическая ценность настоящей работы определяется использованием результатов при:

-применении техники проточной цитометрии для анализа многокомпонентных полидисперсных систем микрочастиц;

-контроле процесса роста полимерных микрочастиц при их производстве;

-разработке химических реакторов для производства полимерных дисперсий;

-разработке новых методов синтеза и экспресс-диагностики дисперсных полимерных систем.

Кроме того, полученное полное аналитическое решение основной кинетической схемы радикальной полимеризации может быть использовано для разработки более детальных и расширенных моделей радикальной полимеризации, а усовершенствованный сканирующий проточный цитометр позволяет исследовать процесс образования и структуру полимерных микрочастиц.

Диссертация состоит из трех глав, в каждой из которых включен краткий обзор литературы.

В главе 1 приводится: обзор экспериментальной аппаратуры и методов изучения дисперсионной полимеризации; экспериментальная установка (усовершенствованный сканирующий проточный цитометр), построенная и использованная в данной работе; методы измерения полимерных микрочастиц на сканирующем проточном цитометре; методика проведения дисперсионной полимеризации; метод УФ поглощения для измерения кинетики конверсии мономера и образования нерастворимого полимера.

Глава 2 представляет теоретическую часть исследования и содержит разработанную математическую модель дисперсионной радикальной полимеризации на основе полного аналитического решения основной кинетической схемы в приближении квазистационарных концентраций радикалов и независимости констант скорости от длины цепи. Обсуждается влияние изменения растворимости и вязкости среды в ходе

реакции на процесс полимеризации, а также учет реакций передачи цепи и диспропорционирования. Делается теоретическое предсказание реакционного эффекта автоускорения ("non-gel autoacceleration effect") в процессе образования нерастворимого полимера.

Глава 3 включает в себя: обзор литературы по исследованию дисперсионной полимеризации стирола; измерение основных кинетических параметров дисперсионной полимеризации стирола и сравнение с теоретическими предсказаниями; экспериментальное наблюдение реакционного эффекта автоускорения.

В заключении кратко сформулированы основные результаты диссертационной работы.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Техника сканирующей проточной цитометрии существенно расширяет возможности исследования кинетики и механизма дисперсионной радикальной полимеризации.

2. Усовершенствованный сканирующий проточный цитометр позволяет повысить точность измерения размеров одиночных микрочастиц: в диапазоне размеров от 1 до 10 мкм точность достигает 10 нм.

3. Полученное эмпирическое уравнение метода пролетной индикатрисы светорассеяния позволяет проводить измерение размеров полимерных микрочастиц в реальном времени.

4. Полученное полное решение основной кинетической схемы свободно-радикальной полимеризации позволяет применять аналитический подход к исследованию данного процесса в приближении квазистационарных концентраций для радикалов и независимости констант скорости от длины полимерной цепи.

5. Разработанная математическая модель дисперсионной свободно-радикальной полимеризации описывает кинетику всех реагентов и продуктов в системе и предсказывает реакционный эффект автоускорения в образовании нерастворимого полимера. Полученные экспериментальные данные хорошо соответствуют разработанной теоретической модели.

Основные результаты диссертации представлены в 9 публикациях, включенных в прилагаемый перечень. Содержание диссертации докладывалось на Всероссийской конференции по лазерной химии (Лазаревское, 30 сентября – 5 октября, 1992 г), Международной конференции Биомедицинская оптика (Сан-Хосе, США, 4–9 февраля 1995 г), XVIII Конгрессе международного общества по аналитической цитологии (Римини, Италия, 13-18 апреля 1996 г), Международной конференции Рассеяние света несферическими частицами (Хельсинки, Финляндия, 9-11 июня 1997 г), а также на научных семинарах в Институте химической кинетики и горения СО РАН (Новосибирск 1992 – 1997 гг.) и на отделении медицинской физики университета г. Турку (Финляндия, 1994-1997 гг.).

ГЛАВА 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Введение

Кинетику полимеризации можно экспериментально исследовать измеряя изменения свойств системы, например, плотности, объема, коэффициента преломления, диэлектрической постоянной, спектрального поглощения, концентрации мономера, растворимости полимера, теплоты реакции и т.п.^{14,34,35}. Концентрация радикалов может быть измерена методом ЭПР³⁶⁻³⁸.

В процессе дисперсионной полимеризации появляются и растут полимерные микрочастицы, размер и свойства которых определяются условиями протекания реакции. С практической точки зрения крайне важно знать способ контроля размера частиц и их распределения по размеру в полимерной дисперсии. Существующие методы исследования кинетики роста частиц в дисперсионной полимеризации включают рассеяние света, седиментацию, центрифугирование и т. д.^{14,15}. Однако значительно больше сведений о полимерных частицах до настоящего времени были получены с использованием электронного микроскопа^{15,39,40}. Это объясняется отсутствием другой измерительной техники для определения размера полимерных частиц с достаточной точностью. Не было метода, позволяющего проводить абсолютное (без предварительной калибровки) измерение параметров одиночной частицы в реальном времени.

Существующая потребность в такого рода измерительной технике, позволяющей измерять с большой скоростью и высокой точностью большие количества микрочастиц, в значительной степени определила основные направления данной работы.

В методическом отношении цель настоящей работы заключалась в следующем. Нужно было создать экспериментальную установку, пригодную для количественных кинетических исследований процессов в многокомпонентных системах используя принцип измерения светорассеяния одиночных микрочастиц. Наиболее перспективна для анализа одиночных частиц техника проточной цитометрии²²⁻²⁴. Цитометрия в потоке представляет собой большой шаг вперед по сравнению с обычными микроскопическими методами, при использовании которых анализ нескольких частиц занимает несколько часов. В проточных цитометрических системах частицы анализируются со скоростью до 300 тысяч в минуту. Измерение светорассеивающих свойств частиц в таких системах позволяет получать информацию об их морфологических характеристиках (размер, форма, особенности внутренней структуры, коэффициент поглощения и т.п.). Однако, оптические схемы существующих проточных цитометров стандартной конфигурации не являются оптимальными с точки зрения определения параметров одиночных микрочастиц по данным светорассеяния¹¹.

В данной работе техника сканирующей проточной цитометрии использовалась для измерения размеров одиночных микрочастиц на базе усовершенствованного сканирующего проточного цитометра^{6-8,12-13,26-30}.

1. Сканирующий проточный цитометр

Основным отличием сканирующего проточного цитометра от проточного цитометра стандартной конфигурации является наличие оптической кюветы, позволяющей регистрировать угловую зависимость интенсивности светорассеяния от микрочастицы во время прохождения этой микрочастицы через кювету.

Несколько конструкций гидрофокусирующих головок для проточных цитометров, позволяющих измерять индикатрису одиночной частицы, описаны ранее^{4,5,9}. Дифференциальный фотометр рассеяния (M. Bartoldi et al.⁴) имел эллипсоидальное зеркало и круговую матрицу 120 фотодиодов, и позволял измерять индикатрису одиночной частицы в полярных углах $2.5 - 177.5^{\circ}$ с наибольшей скоростью (несколько мкс). Сканирующий дифрактометр (I. A. Ludlow et al.⁵) использовал вращающийся диск, 174 оптических световода и один фотоумножитель, и измерял индикатрису в полярных углах от 3 до 177° за 2.8 мс. В оптической системе M. R. Loken et al.⁹ использовалось движение частицы в потоке для измерения индикатрисы в полярных углах от 1 до 49° с применением одного фотоумножителя, и требовалось учитывать изменение интенсивности падающего на частицу излучения, а также телесного угла сбора рассеянного излучения.

Оптическая схема первого сканирующего проточного цитометра^{6-8,10} изображена на рис. 1. Основное излучение лазера фокусируется коаксиально капилляру кюветы (рис. 2), и тем самым обеспечивает одинаковую освещенность движущейся в капилляре частицы во время измерения индикатрисы светорассеяния. Сферическое зеркало отражает рассеянное частицей излучение таким образом, что для любой точки внутри тестируемой зоны свет, рассеянный только под определенным

полярным углом отразится сферическим зеркалом параллельно оси капилляра. Вторая линза фокусирует вышедшее из кюветы излучение светорассеяния на диафрагму в фокальной плоскости линзы. Два триггерных луча служат для запуска электронной системы и определения скорости движения частицы. Такая оптическая кювета позволяет измерять индикатрисы одиночных частиц в полярных углах от 5 до 120°. Аппаратная и передаточные функции оптической кюветы изображены на рис. 5. Одним из важных достоинств оптической кюветы является то, что аппаратная и передаточная функции кюветы могут быть рассчитаны теоретически, учитывая геометрию системы, и таким образом для измерений частиц в такой кювете не нужна предварительная калибровка.

Конструктивные особенности сканирующего проточного цитометра обеспечивают дальнейшее развитие методов анализа одиночных частиц на базе проточной цитометрии. В частности, интегрирование рассеянного света по азимутальному углу позволяет получить высокое значение отношения сигнала к шуму для достаточно малых частиц (см рис. 7 и 10). Это позволяет использовать более дешевые и компактные лазера, что очень важно при разработке клинического проточного цитометра. На рис. 6 показан внешний вид усовершенствованного сканирующего проточного цитометра в настоящее время.

Основные отличия усовершенствованного сканирующего проточного цитометра⁸ (рис. 3 и 4) по сравнению с первоначальным вариантом⁶ (рис. 1 и 2) заключаются в следующем:

-оптическая кювета (рис. 4) изготовлена из цельного куска плавленого кварца, все размеры выдержаны с хорошей точностью, ось капилляра проходит через центр сферического зеркала с точностью 10 мкм;

-для стабилизации потока в гидродинамической части перед оптической кюветой используется дополнительный капилляр-вставка длиной 7 мм.

Все это привело к расширению области азимутальных углов, где экспериментальные индикатрисы от известных латексных частиц хорошо соответствуют теоретически рассчитанным (от 15 до 30⁰ на первом варианте цитометра, и от 15 до 55⁰ на усовершенствованном современном проточном цитометре). Сопоставление экспериментальных данных (полученных на усовершенствованном проточном цитометре) с теоретическим расчетом для полистирольных латексных частиц известного размера (3 мкм) и показателя преломления (1.58) приведено на рис. 8.

Рассмотрим подробнее каждое усовершенствование.

а) Оптическая кювета.

В первом варианте сканирующего проточного цитометра⁶ оптическая кювета собиралась вручную из отдельных элементов, - кварцевого капилляра, сферического зеркала, кварцевых окошек, отражательной призмы. Эти детали склеивались между собой, и внутреннее пространство кюветы между поверхностью сферического зеркала и кварцевым капилляром заполнялось эммерсионной жидкостью (глицерином или маслом). Недостаточное качество ручной сборки оптической кюветы ограничивало точность измерения светорассеяния одиночных частиц, к тому же такое изготовление было нетехнологичным и изделие было недолговечным.

Усовершенствованная оптическая кювета изготовлена из цельного куска плавленого кварца, с использованием современных технологий, все размеры выдержаны с высокой точностью. Основное преимущество

усовершенствованной кюветы заключается в том, что ось капилляра проходит через центр сферического зеркала (с точностью 10 мкм), что важно для точного измерения индикатрисы одиночной частицы без предварительной калибровки.

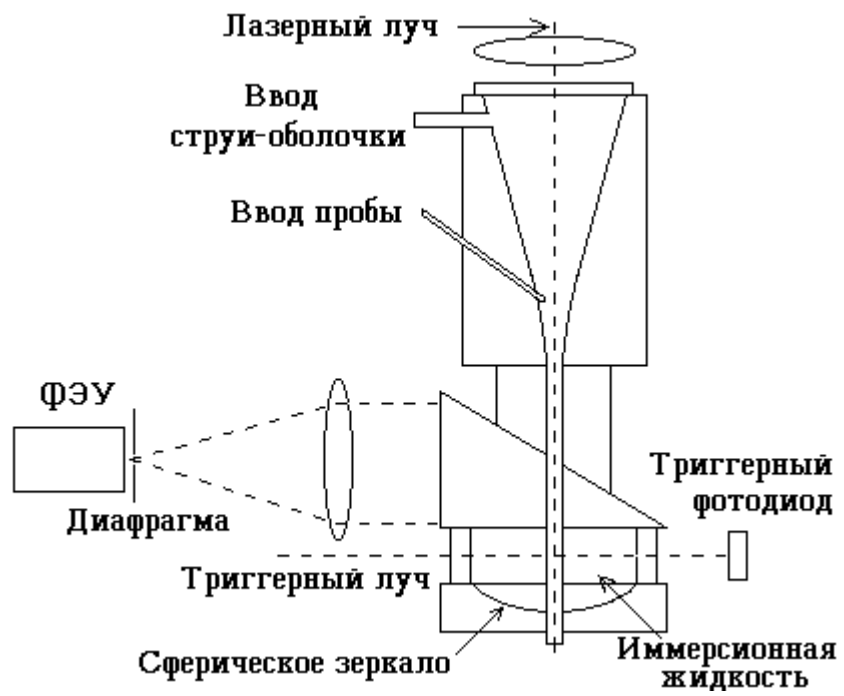
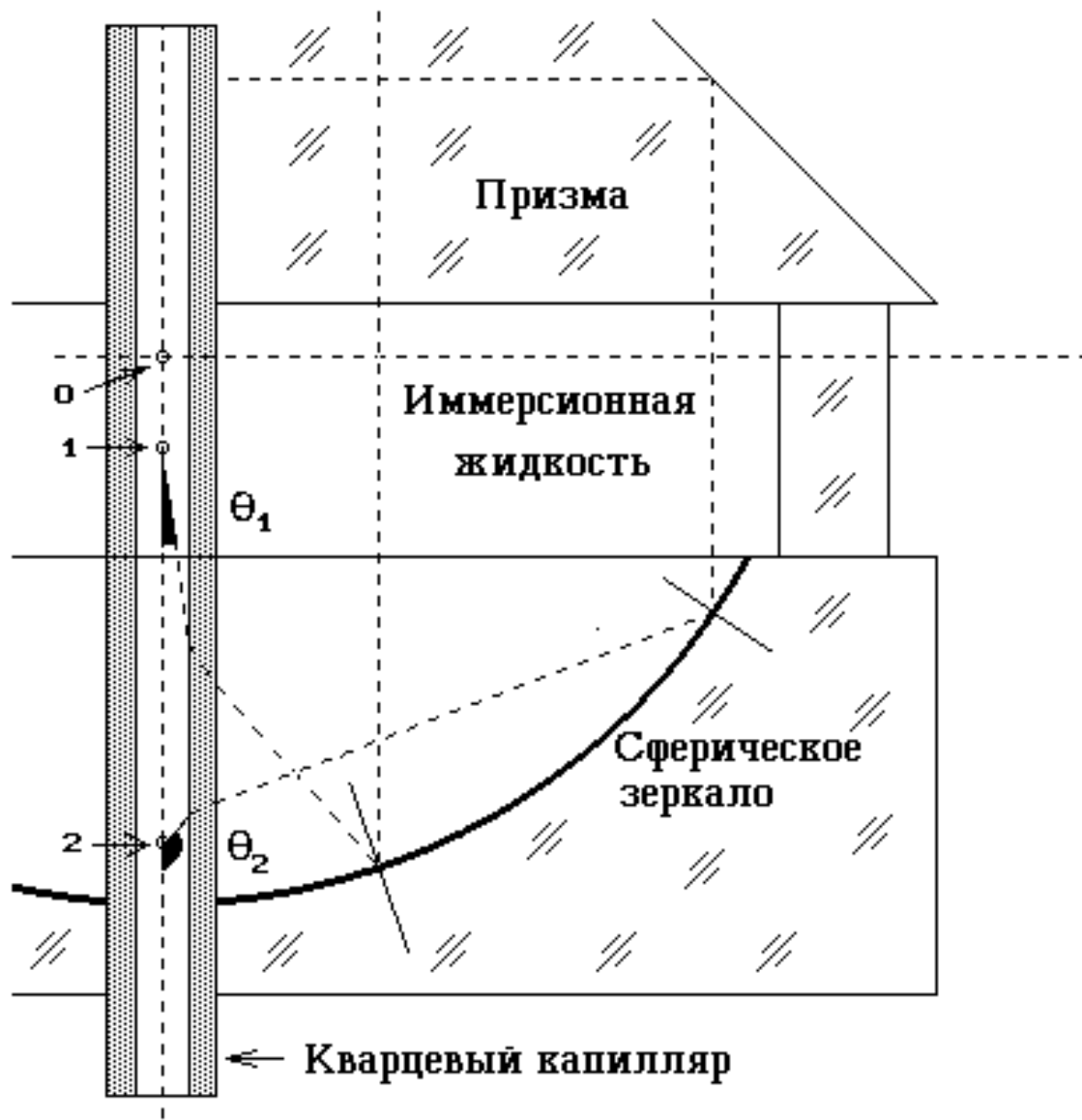


Рис. 1. Схема



ГО

б) Капилляр–вставка.

Необходимость использования дополнительного капилляра-вставки перед оптической кюветой следует из гидродинамических свойств гидрофокусирующей головки (ГФГ). В гидрофокусирующей головке сечение основной струи меняется так быстро, что не успевает установиться стационарное Пуазейлевское распределение скоростей в потоке²³. Согласно Boussinesq⁶¹ и Langhaar⁶² при втекании потока из трубы большего диаметра в трубу (капилляр) меньшего диаметра профиль скоростей потока в капилляре только на расстоянии

$$x = 0.06 D Re$$

становится параболическим (Пуазейлевским) с точностью 1%. Здесь D – диаметр капилляра, а Re – число Рейнольдса. В наших условиях при скорости потока 1.5 м/с в капилляре диаметром 260 мкм расстояние установления стационарного параболического (Пуазейлевского) распределения скоростей согласно этой формуле составит $x \approx 7$ мм.

Для измерения индикатрисы важно постоянство скорости движения частицы в измеряемой зоне в капилляре. Согласно вышеприведенной оценке, скорость частицы стабилизируется в таком капилляре через 7 мм после гидрофокусировки. Поэтому в усовершенствованном варианте гидрофокусирующей головки сделан дополнительный капилляр-вставка длиной 7 мм перед оптической кюветой. Этот капилляр имеет такой же диаметр, как и капилляр оптической кюветы, и служит для стабилизации скорости частицы перед измерением индикатрисы.

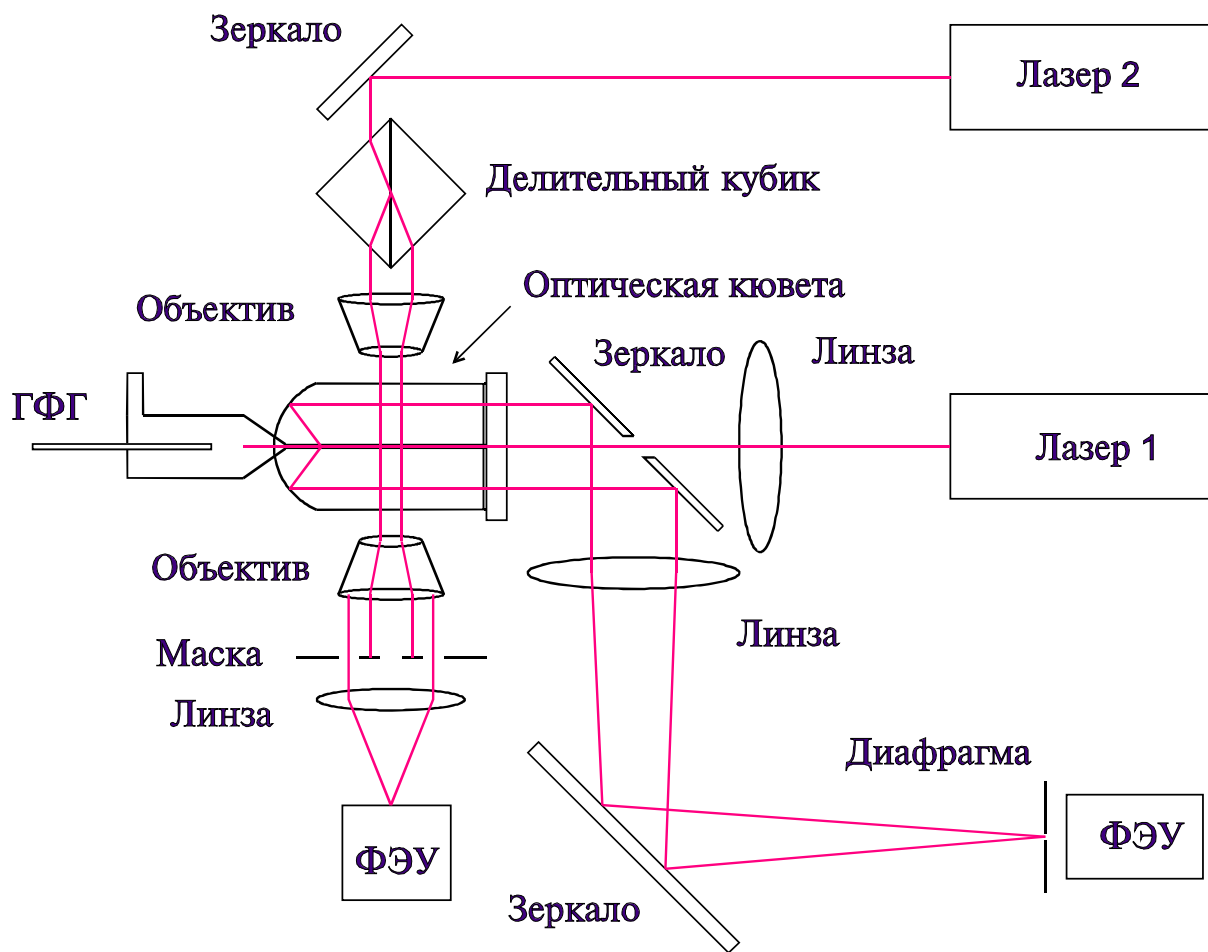


Рис. 3 Оптическая схема сканирующего проточного цитометра.

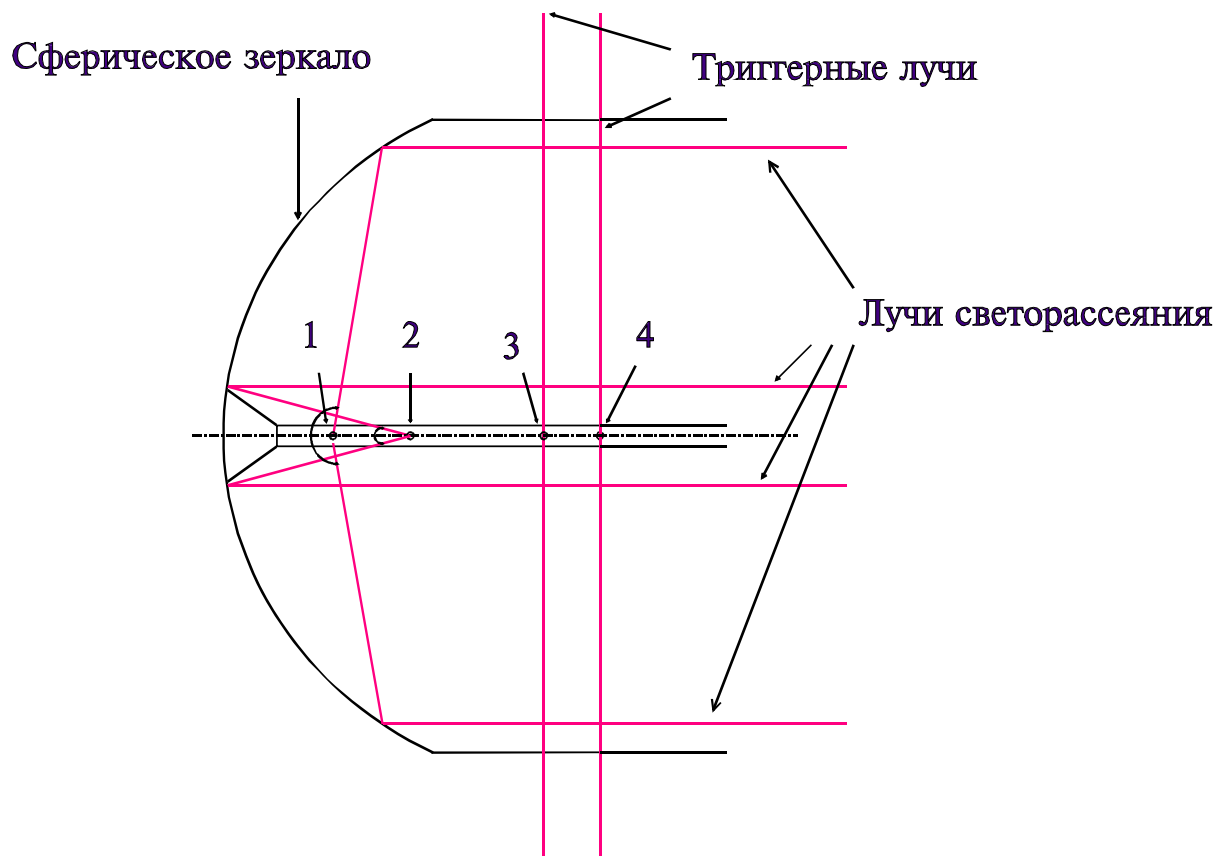


Рис. 4. Оптическая кювета.

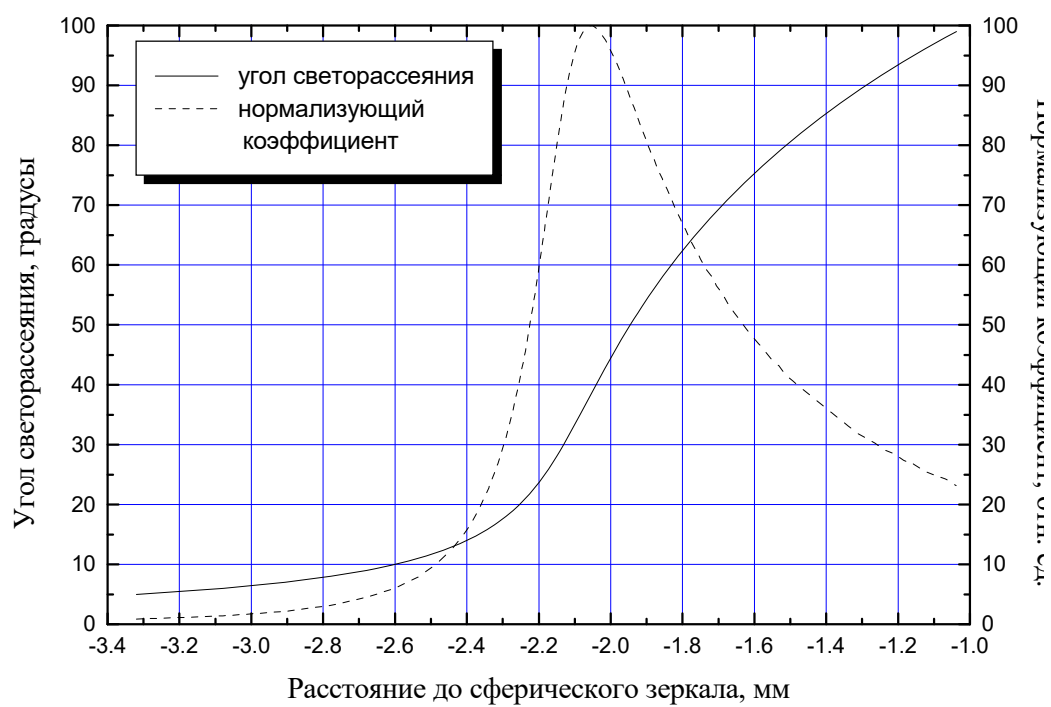


Рис. 5. Передаточная и аппаратная функции оптической кюветы.

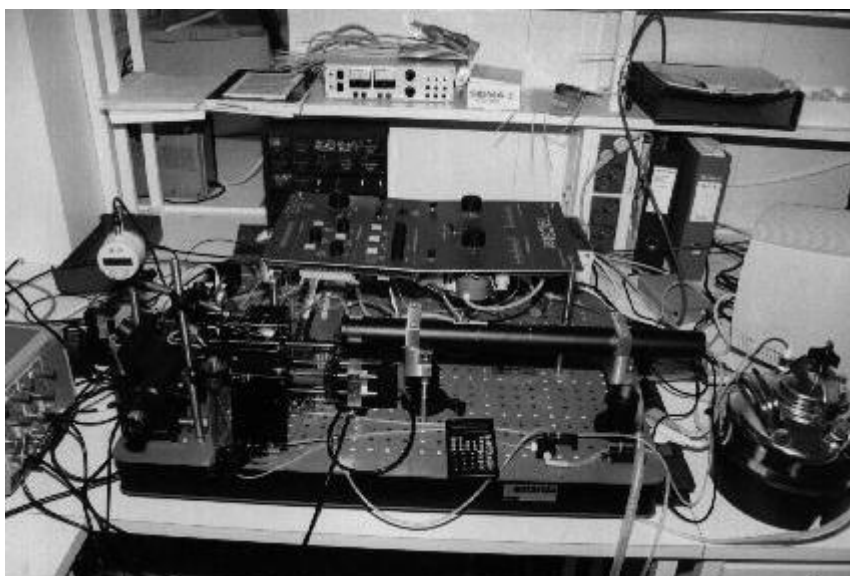


Рис. 6. Внешний вид усовершенствованного сканирующего проточного цитометра.

2. Измерение полимерных микрочастиц на сканирующем проточном цитометре

Угловая зависимость интенсивности светорассеяния (индикатриса) представляет собой наиболее полную информацию об оптических свойствах частицы. Ее значение в определении морфологических характеристик частицы аналогично значению отпечатков пальцев в криминалистике. В частности, из анализа индикатрисы можно восстановить значения таких параметров частицы, как размер, показатель преломления, коэффициент поглощения, форма и т.д. Основным методом, позволяющим оценивать параметры рассеивающих частиц, является метод подгонки. Для сферических частиц величины d и n подбираются так, чтобы обеспечить наилучшую аппроксимацию экспериментальных данных. В ряде работ¹⁻⁶ проводилось сопоставление измеренных индикатрис с рассчитанными по теории Ми для различных значений d и n .

В проточной цитометрии метод подгонки рассчитанных индикатрис к экспериментальным использовался в некоторых работах^{4,5}. В настоящей работе на усовершенствованном проточном цитометре для полистирольных латексных частиц получено достаточно хорошее согласие между измеренной функцией рассеяния и вычисленной по теории Ми (рис. 8).

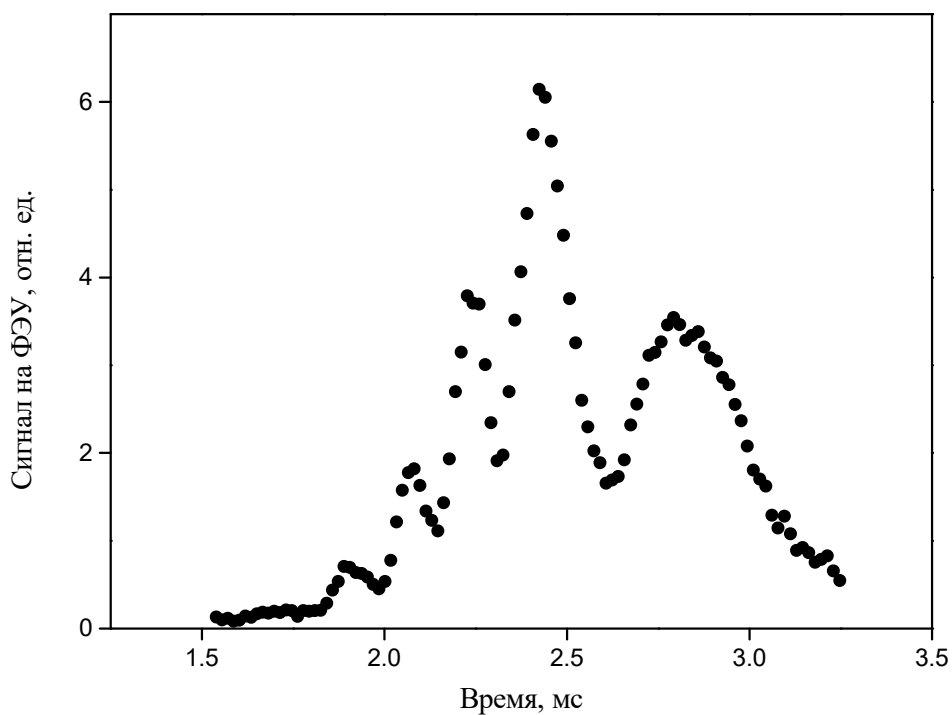


Рис. 7. Измеряемый сигнал светорассеяния от одиночной частицы (размер 3.06 мкм, показатель преломления 1.58) на сканирующем проточном цитометре (до преобразования с учетом аппаратной функции).

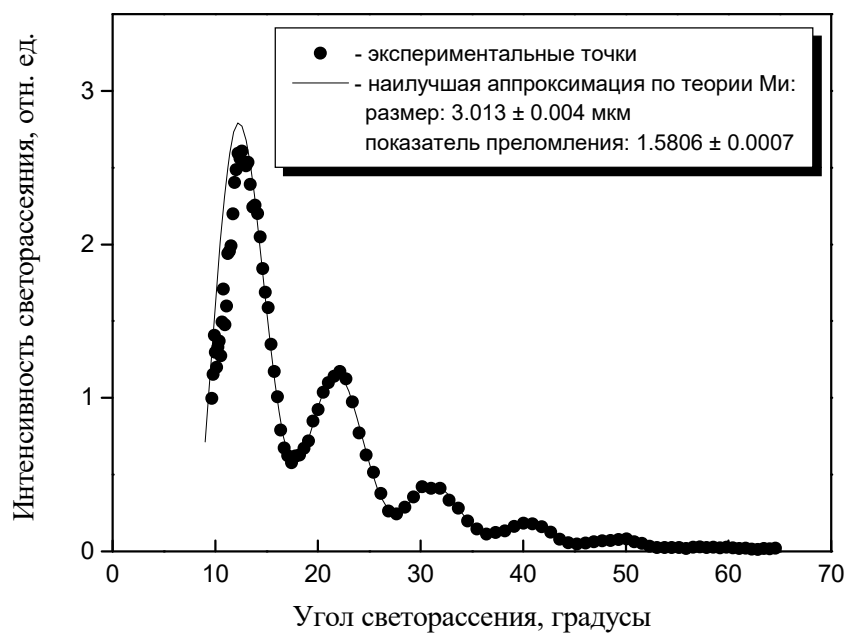


Рис. 8. Индикатриса светорассеяния одиночной частицы (эксперимент) в сравнении с теоретическим расчетом (по теории Ми).

Метод подгонки экспериментально измеренных индикатрис к рассчитанным является наиболее точным методом решения обратной задачи светорассеяния для одиночных частиц. Однако, он требует длительных вычислений и довольно точного задания начальных параметров подгонки. Метод пролетной индикатрисы светорассеяния^{7,8} позволяет вычислять характеристики частицы, используя не всю индикатрису, а только некоторые ее параметры. Термин "пролетная" отражает основные особенности метода: расчет характеристик частицы проводится за время "пролета" частицы в измерительной системе. Индикатриса одиночной частицы представляет из себя сложную интерференционную картину, отражающую максимальные и минимальные значения интенсивности рассеяния при разных значениях угла наблюдения. Можно выделить несколько параметров индикатрисы (количество минимумов, их угловое положение, контраст и т. п.), величина которых связана с морфологическими характеристиками рассеивающей частицы (размер, показатель преломления, форма и т.д.). В случае непоглощающих сферических частиц для вычисления их размера и показателя преломления достаточно использовать два параметра индикатрисы. В методе пролетной индикатрисы для определения размера частиц были получены эмпирические уравнения, которые в диапазоне от 1 до 10 мкм обеспечивали точность (стандартная девиация) 0.16 мкм, если показатель преломления частиц находился в диапазоне от 1.50 до 1.60. Для получения эмпирических уравнений вычислялись (по точной теории Ми по алгоритму, предложенному Bohren и Huffman⁶⁰) значения интенсивностей светорассеяния в экстремальных (локальных минимумах и максимумах) точках индикатрисы и положения (значения углов) этих экстремумов. Индикатрисы вычислялись при следующих параметрах: длина волны света $\lambda=0.6328$ нм, показатель преломления среды $n_0=1.333$,

размеры частиц d от 1 до 12 мкм с шагом 0.1 мкм (параметр рассеяния $\alpha = \pi n_0 d / l$ от 6.6 до 80), показатель преломления частиц n от 1.37 до 1.60 с шагом 0.01 (относительный показатель преломления $m = n/n_0$ от 1.028 до 1.200), частицы были непоглощающие и падающий свет был неполяризован. Эмпирическое уравнение для определения размера частиц в диапазоне размеров от 1 до 12 мкм и показателей преломления от 1.50 до 1.60 использовало только один параметр – угловое расстояние $\Delta_2(20)$ между первым и вторым минимумами после граничного угла 20 градусов. Этот параметр чувствителен более к размеру, чем к показателю преломления частиц. Для нахождения эмпирического уравнения, связывающего данный параметр с размером частицы, строились зависимости $\Delta_2(20)$ от d при всех различных n (из соответствующего диапазона). Эти зависимости показаны на рис. 9. Эмпирическое уравнение искалось как функция одной переменной d в виде полинома некоторой степени от $[\Delta_2(20)]^{-1}$:

$$d = p_0 + p_1[\Delta_2(20)]^{-1} + p_2[\Delta_2(20)]^{-2} + p_3[\Delta_2(20)]^{-3} + \dots \quad (1)$$

Коэффициенты полинома определялись по средней наилучшей аппроксимации (критерий наименьших квадратов) этим полиномом всех насчитанных зависимостей $\Delta_2(20)$ от d (при различных n). Полученное уравнение выглядит так:

$$d \text{ (мкм)} = p_0 + p_1[\Delta_2(20)]^{-1} + p_3[\Delta_2(20)]^{-3} \quad (2)$$

где $p_0 = -0.158 (\pm 0.017)$, $p_1 = 30.13 (\pm 0.12)$, $p_3 = 2.3 (\pm 0.7)$. Оказалось, что в данном диапазоне размеров (от 1 до 12 мкм) и показателей преломления (от 1.50 до 1.60) достаточно использовать полином третьей

степени. Увеличение степени (выше третьей) полинома не приводит к улучшению точности аппроксимации. Значения коэффициентов p_1 , p_2 и p_3 соответствуют длине волны падающего неполяризованного излучения $\lambda=0.6328$ нм и показателю преломления среды $n_0=1.333$.

В данной работе метод пролетной индикатрисы светорассеяния применялся для измерения размеров полимерных микрочастиц в диапазоне размеров от 1 до 6 мкм, по измеренным данным строились функции распределения по размерам (рис. 11) частиц и вычислялась объемная доля нерастворимого полимерного компонента в системе.

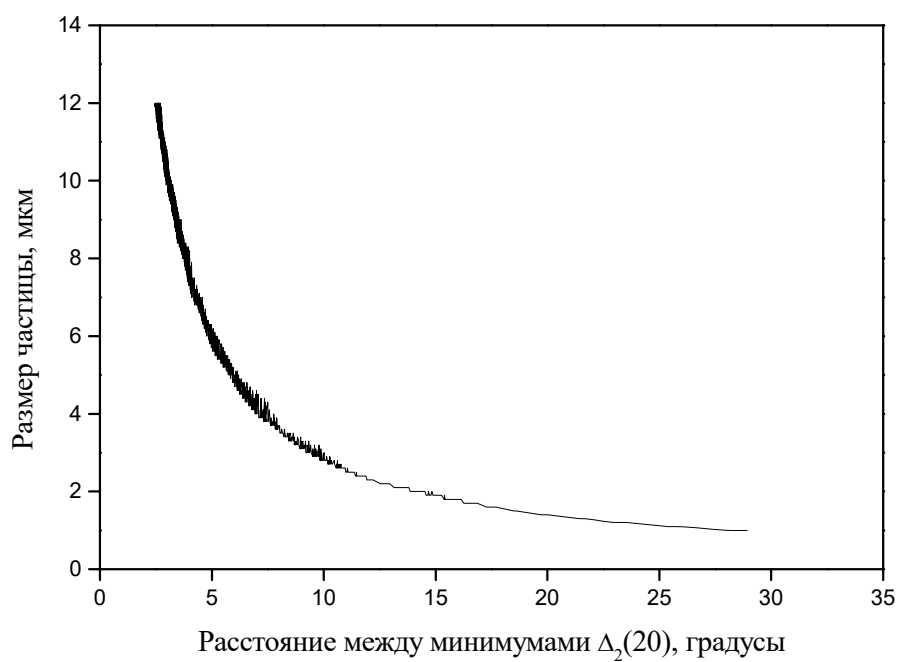


Рис. 9. Расчитанные (по теории Ми) зависимости размера частицы от расстояния между первым и вторым минимумами после граничного угла 20 градусов при разных показателях преломления n (n меняется от 1.50 до 1.60).

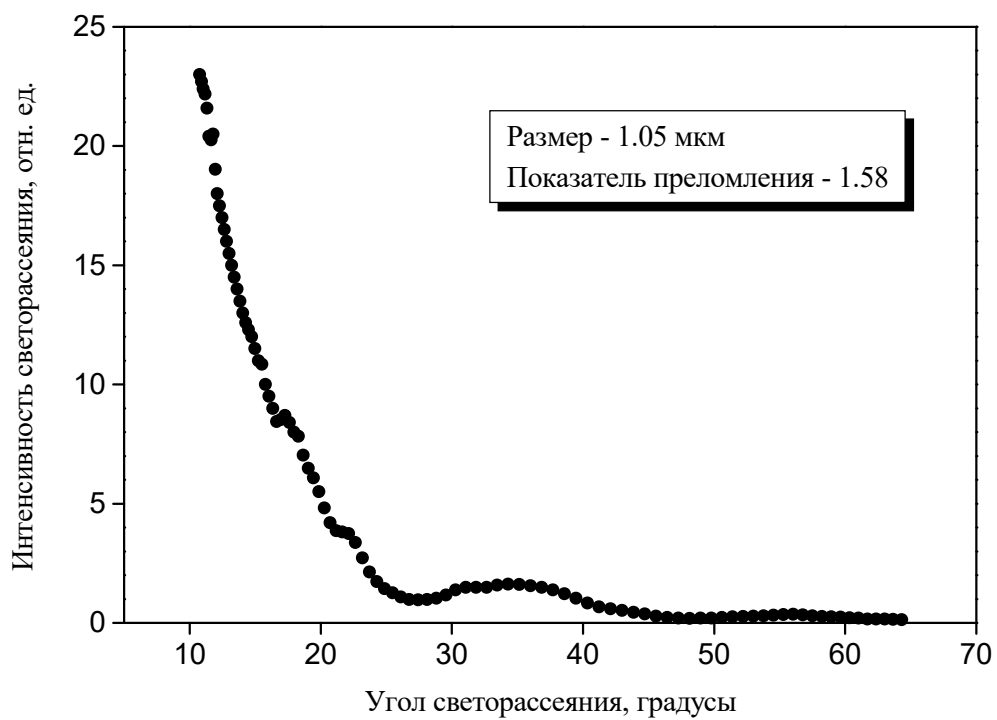


Рис. 10. Пример индикатрисы латексной частицы (эксперимент)

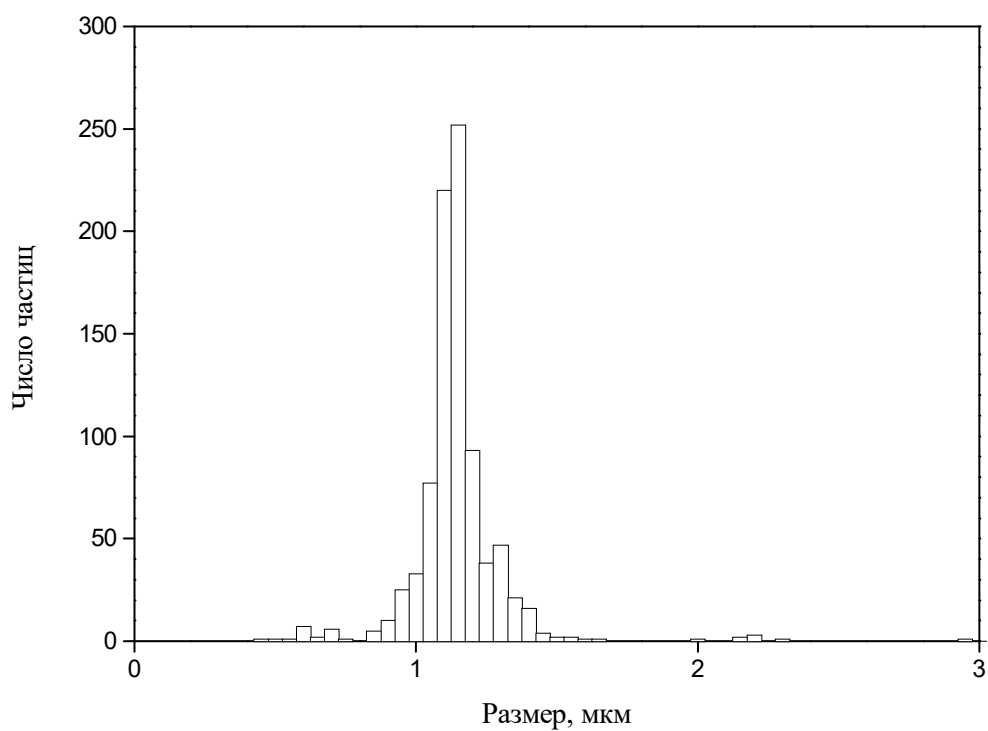


Рис. 11. Распределение по размерам латексных частиц, измеренное на сканирующем проточном цитометре методом пролетной индикатрисы светорассеяния.

3. Измерение концентрации стирола и полистирола методом УФ поглощения

Для измерения концентрации стирола в системе использовался метод УФ поглощения на базе спектрофотометра Lambda 3 UV/Vis (Perkin Elmer). Этот метод применялся также для определения малых количеств полистирола, особенно когда размер полистироловых частиц был недостаточно большим для измерения на сканирующем проточном цитометре.

Обычно в таком методе используют молярный коэффициент поглощения, т. е. коэффициент поглощения, рассчитанный на один моль поглощающего вещества. Но полимерный компонент состоит из молекул разной длины, и молярный коэффициент поглощения в этом случае неприменим. Поэтому в данной работе использовался весовой коэффициент поглощения (поглощение, рассчитанное на единицу массы), и было показано, что весовой коэффициент поглощения полистирола слабо зависит от молекулярного распределения по длине цепи в полимерном компоненте.

Спектры УФ поглощения записывались в диапазоне от 250 до 324 нм. Экспериментально выбиралась подходящая длина волны, при которой отклонения²¹ от закона Ламберта-Бера были минимальные в рабочем диапазоне концентраций поглощающего вещества. На рис. 12 приведены калибровочные измерения весового коэффициента поглощения стирола при различных концентрациях. Согласно этим данным для измерения концентрации стирола была выбрана длина волны 290 нм (отклонения от закона Ламберта-Бера минимальны). Для обоснования предположения о том, что на определенной длине волны весовой коэффициент поглощения полистирола слабо зависит от молекулярного распределения по длине

цепи в полимерном компоненте, проводились сравнительные измерения весовых коэффициентов поглощения полистирола (рис. 13) и толуола (рис. 14). Толуол был выбран потому, что он имеет аналогичное химическое строение, как элементарное звено полистирола, и может рассматриваться как крайний случай “однозвенного полистирола”. Из экспериментальных данных следовало, что на длине волны 266 нм весовые коэффициенты поглощения полистирола и толуола примерно равны и слабо зависят от концентрации. Это послужило основанием выбора длины волны 266 нм для определения количества полистирола в системе методом УФ поглощения.

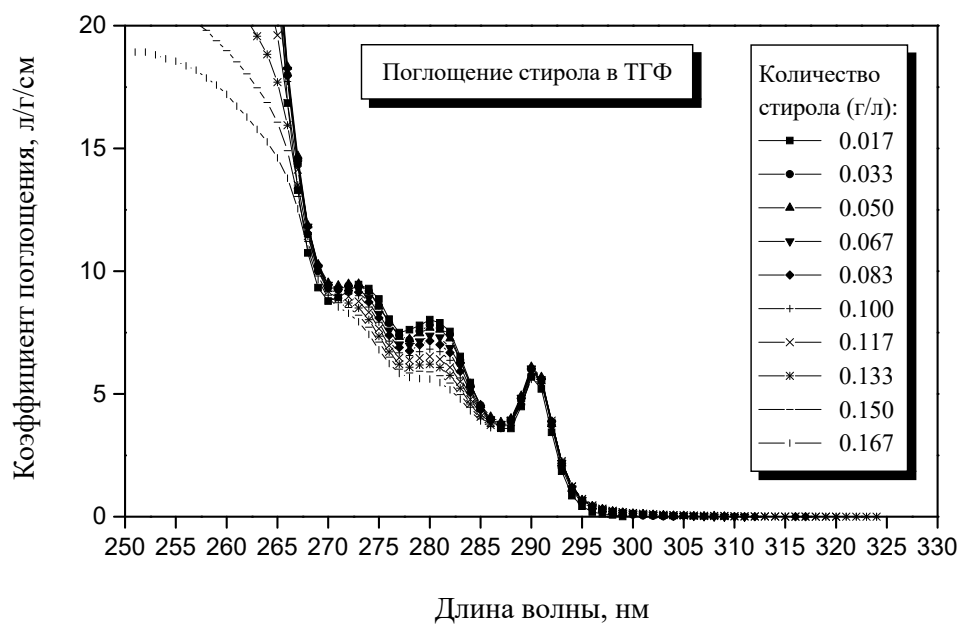


Рис. 12. Коэффициент поглощения стирола в тетрагидрофуране.

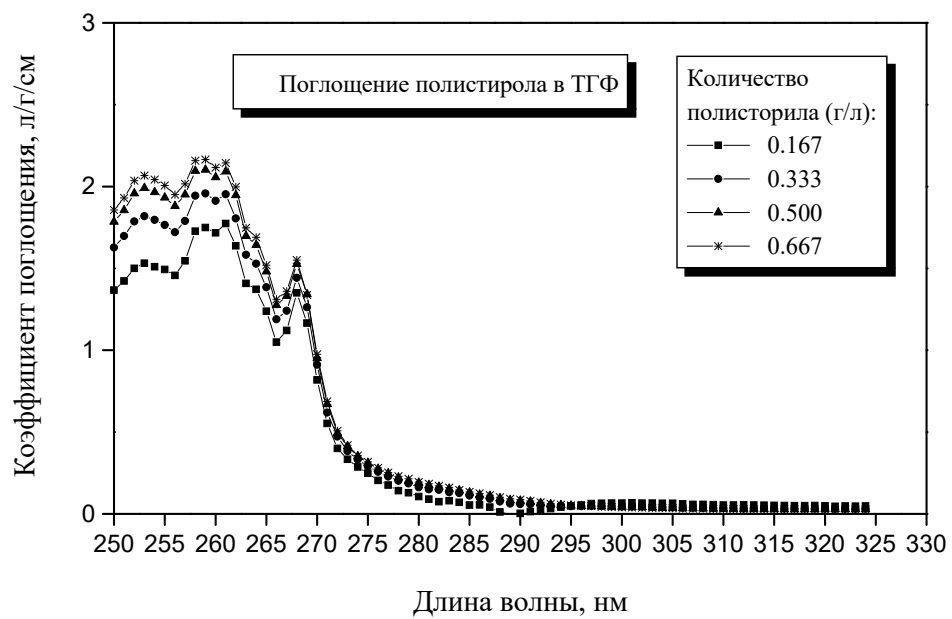


Рис. 13. Коэффициент поглощения полистирола в тетрагидрофуране



Рис. 14. Коэффициент поглощения толуола в тетрагидрофуране.

4. Проведение дисперсионной полимеризации стирола

Материалы

Инициатор 2,2'-азобис(изобутиронитрил) (Fluka) был очищен рекристаллизацией из раствора в метаноле. Все другие реагенты использовались без дополнительной очистки, включая изопропанол (Fluka), стирол (Fluka) и стабилизатор поливинилпирролидон (К-30, Fluka). Тетрагидрофуран (ТГФ) (Baker) использовался как растворитель для измерения УФ поглощения.

Процедура полимеризации

Инициатор, мономер и стабилизатор растворялись в 28 мл изопропанола. Количество стабилизатора в системе было 1%. Концентрации мономера и инициатора были разными в разных экспериментах. Полученная смесь распределялась в 14 небольших (2 мл) полиэтиленовых емкостях (пробирках) с плотно закручивающейся крышкой (чтобы избежать испарения растворителя в ходе реакции). Полимеризация проводилась при температуре 80⁰ С. Образцы, - пробирки брались в ходе реакции через определенные промежутки времени, и охлаждались до комнатной температуры. Образовавшийся нерастворимый полимерный компонент (латексные частицы) отделялся центрифугированием образцов, а затем промывался в изопропаноле.

ГЛАВА 2.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИСПЕРСИОННОЙ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Введение

Основными требованиями успешного проведения дисперсионной полимеризации являются: присутствие инертного растворителя, растворяющего мономер, но осаждающего полимер, и полимерного стабилизатора, стабилизирующего формирующиеся полимерные частицы за счет образование защитного слоя на их поверхности. Если эти условия выполнены, то полимерные дисперсии можно получать по любому механизму полимеризации: свободно-радикальному, ионному, поликонденсационному, с раскрытием цикла и т. д. Детальные исследования кинетики и механизма процесса относятся в основном к процессу радикальной дисперсионной полимеризации, в силу исключительной практической значимости последнего.

Можно различить два основных типа гетерогенных полимеризационных процессов. В одних, как и при эмульсионной полимеризации, начальная реакционная смесь состоит из двух отдельных фаз, и полимеризация происходит гетерогенно с начала и до конца процесса. В случае же дисперсионной полимеризации в органических средах реакционная смесь вначале гомогенна, но в ходе полимеризации полимер вскоре выделяется и дальше реакция протекает в гетерогенной системе.

Механизм дисперсионной полимеризации сложен и до настоящего времени недостаточно изучен. Прогресс в этой области требует дальнейшего развития как полимерной, так и коллоидной химии.

Детальный кинетический анализ подобных систем сильно затруднен, с одной стороны, наличием в системе огромного количества полимерными молекулами и радикалами с различной длиной цепи, а с другой, - изменением растворимости и диффузионных свойств среды в ходе реакции.

Общий обзор по исследованиям дисперсионной полимеризации вплоть до 1976 года был сделан Барретом¹⁵. Дальнейший прогресс в исследовании полимеризации отражен в монографии G. Odian¹⁴. Современные математические модели свободно-радикальной полимеризации представлены в обзорах Tefera et al.⁴¹, Mita et al.⁴² и Kiparissides et al.⁴³. Возможность применения той или иной модели для исследования полимеризации зависит от конкретных условий проведения реакции. При определенных условиях полимеризации необходимо учитывать такие эффекты, как эффект "клетки", гель эффект и эффект "стеклования". Эффект "клетки"⁴⁴⁻⁴⁶ относится к особенностям процесса столкновений молекул в жидкости, когда вероятность начального радикала покинуть место рождения, чтобы инициировать полимеризацию, меньше единицы. Этот эффект увеличивает вероятность рекомбинации начальных радикалов и тем самым уменьшает эффективность инициатора. Гель эффект^{31,32,14,15,33} известен как уменьшение скорости рекомбинации полимерных радикалов в результате увеличения вязкости среды в ходе реакции. Это приводит к эффекту автоускорения. Эффект "стеклования"⁴⁷⁻⁴⁸ появляется, если полимеризация проводится при температуре ниже температуры стеклования полимера, и реакционная среда становится стеклообразной до полной конверсии мономера. Приведенные выше три эффекта относятся к диффузионно-контролируемым процессам, и являются дополнением к основной кинетической схеме свободно-радикальной полимеризации. Однако, как показывает детальный анализ, сама основная кинетическая

схема свободно-радикальной полимеризации, включающая только реакции инициации, продолжения цепи и терминации, даже в случае независимости констант скорости от длины цепи, приводит к эффекту автоускорения в образовании нерастворимого полимерного компонента. Данный эффект был назван "реакционный эффект автоускорения" (в англоязычной литературе : "non-gel autoacceleration effect"), чтобы отличить его от известного "гель" эффекта, тоже приводящего к автоускорению, но уже другого типа.

1. Аналитическое решение основной кинетической схемы в приближении квазистационарных концентраций радикалов и независимости констант скорости от длины цепи.

Основная реакционная схема свободно-радикальной полимеризации включает только реакции инициирования (3), продолжения цепи (4) и терминации (5):



где i и j - длина полимерной цепи, I_2 - инициатор, R_0 - начальный радикал, M - мономер, \dot{R}_i ($i > 0$) - полимерный радикал с длиной цепи i , P_i - молекула полимера, k_d - константа скорости диссоциации инициатора, k_{rm} - константа скорости продолжения цепи, k_{rr} - константа скорости

терминации радикалов. Мы предполагаем, что константы скорости не зависят от длины полимерной цепи. Этой реакционной схеме соответствует следующая система дифференциальных уравнений, составляющих основную кинетическую схему свободно-радикальной полимеризации:

$$\frac{\partial}{\partial t} I(t) = -k_d I(t) \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} R(0,t) = 2k_d I(t) - k_{rm} R(0,t)M(t) - \sum_{j=0}^{\infty} k_{rr} R(j,t)R(0,t) \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} R(i,t) = k_{rm} R(i-1,t)M(t) - k_{rm} R(i,t)M(t) - \sum_{j=0}^{\infty} k_{rr} R(j,t)R(i,t) \quad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} M(t) = - \sum_{j=0}^{\infty} k_{rm} R(j,t)M(t) \quad (9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} P(i,t) = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^{j=i} k_{rr} R(i-j,t)R(j,t) \quad (10)$$

где - $I(t)$, $M(t)$, $R(0,t)$ концентрация инициатора, мономера и начального радикала, соответственно, как функция времени t , $R(i,t)$ - концентрация полимерного радикала и полимерных (неактивных) молекул, соответственно, как функция длины цепи i и времени. Из (7) и (8) следует, что

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=0}^{\infty} R(i,t) = 2k_d I(t) - \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} k_{rr} R(j,t)R(i,t) \quad (11)$$

так как $R(\infty,t) = 0$. Обозначая

$$S(t) = \sum_{i=0}^{\infty} R(i,t) \quad (12)$$

мы можем записать уравнение (11) в виде

$$\frac{\partial S(t)}{\partial t} = 2k_d I(t) - k_{rr} S^2(t) \quad (13)$$

где $S(t)$ - полная концентрация всех радикалов в системе.

Для того, чтобы получить приближенное аналитическое решение основной кинетической схемы свободнорадикальной полимеризации применим метод квазистационарных концентраций. Рассмотрим типичные значения констант скорости и начальных концентраций реагентов (табл. 1), и оценим основные кинетические параметры системы (табл. 2). Из таблиц 1 и 2 мы можем видеть, что полная концентрация всех радикалов в системе намного меньше концентрации начальных реагентов $I(0)$ и $M(0)$, и время жизни любого отдельного радикала \dot{R}_i (и время установления квазистационарной концентрации $R(i,t)$ и $S(t)$) намного короче характерного времени протекания полной реакции. Следовательно, для приближенного решения кинетической схемы возможно использовать метод квазистационарных концентраций $S(t)$ и $R(i,t)$. Из таблиц 1 и 2 мы можем также сделать следующие заключения:

$$k_{rr} R^2(0,t) \ll k_d I(t) \quad (14)$$

$$\frac{R(i-1,t) - R(i,t)}{R(i,t)} \ll 1 \quad (15)$$

Табл. I

Типичные константы скорости и концентрации начальных реагентов в дисперсионной полимеризации

Параметр	Типичное значение	Лит.
k_d	$(1 \div 10) \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$	10
k_{rr}	$(1 \div 200) \times 10^7 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$	10
k_{rm}	$(1 \div 100) \times 10^2 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$	10
$I(0)$	$(1 \div 10) \times 10^{-2} \text{ моль л}^{-1}$	4
$M(0)$	$(7 \div 40) \times 10^{-1} \text{ моль л}^{-1}$	4

Табл. II

Оценка кинетических параметров дисперсионной полимеризации

Параметр	Формула для оценки	Значения	Уравнения
$\max\{S(t)\}$	$\left(\frac{2k_d I(0)}{k_{rr}}\right)^{1/2}$	$(1 \div 140) \times 10^{-8}$ моль л ⁻¹	12
Время нарастания $S(t)$	$\frac{\max\{S(t)\}}{2k_d I(0)}$	$(5 \div 700) \times 10^{-3} \text{ с}$	12
Время спада $S(t)$	k_d^{-1}	$(1 \div 10) \times 10^4 \text{ с}$	6, 12
$\frac{R(i-1, t) - R(i, t)}{R(i, t)}$	$\frac{k_{rr} S(t)}{k_{rm} M(t)}$	$(1 \div 30) \times 10^{-2}$	7
Время жизни \dot{R}_i	$\frac{1}{\max\{k_{rr} S(t), k_{rm} M(t)\}}$	$(2.5 \div 1400) \times 10^{-5} \text{ с}$	7

$$\frac{R(i-1, t) - R(i, t)}{R(i, t)} \ll 1 \quad (15)$$

Из (6) следует:

$$I(t) = I(0)e^{-k_d t} \quad (16)$$

Условие (15) позволяет нам рассматривать $R(i,t)$ и $P(i,t)$ как непрерывные функции непрерывной переменной i и использовать следующие подстановки:

$$\frac{\partial}{\partial t} R(i,t) = R(i,t) - R(i-1,t) \quad (17)$$

$$\int_0^{\infty} R(j,t) dj = \sum_{j=0}^{\infty} R(j,t) \quad (18)$$

$$\int_0^i R(i-j,t)R(j,t) dj = \sum_{j=0}^{j=i} R(i-j,t)R(j,t) \quad (19)$$

Используя квазистационарное приближение для радикалов, определение (12) и подстановки (17)-(19), основные уравнения (7)-(10) и (13) могут быть записаны в виде:

$$0 = 2k_d I(0)e^{-k_d t} - k_{rm} R(0,t)M(t) - k_{rr} R(0,t)S(t) \quad (20)$$

$$0 = -k_{rm} M(t) \frac{\partial}{\partial t} R(i,t) - k_{rr} R(i,t)S(t) \quad (21)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} M(t) = -k_{rm} M(t)S(t) \quad (22)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} P(i,t) = \frac{1}{2} k_{rr} \int_0^i R(i-j,t)R(j,t) dj \quad (23)$$

$$0 = 2k_d I(0)e^{-k_d t} - k_{rr} S^2(t) \quad (24)$$

Уравнение (20) можно упростить, подставив выражение для $2k_d I(0)e^{-k_d t}$ из уравнения (24) и учитывая, что $k_{rr}S^2(t) \gg k_{rr}R(0,t)S(t)$. Тогда уравнение (20) можно записать в виде

$$k_{rr}S^2(t) - k_{rm}R(0,t)M(t) = 0 \quad (25)$$

Система уравнений (21)-(25) решается аналитически и в результате мы получаем полное решение основной кинетической схемы свободно-радикальной полимеризации, т. е. формулы для всех реагентов и продуктов в системе. Вводя обозначение

$$\delta(t) = \frac{k_{rr}S(t)}{k_{rm}M(t)} \quad (26)$$

мы можем записать это полное решение в виде:

$$S(t) = \left(\frac{2k_d I(t)}{k_{rr}} \right)^{1/2} = \left(\frac{2k_d I(0)}{k_{rr}} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}k_d t} \quad (27)$$

$$M(t) = M(0)e^{-\frac{2k_{rm}}{k_d}(S(0) - S(t))} \quad (28)$$

$$R(0,t) = \frac{2k_d I(t)}{k_{rm}M(t)} = \frac{k_{rr}S^2(t)}{k_{rm}M(t)} \quad (29)$$

$$R(i,t) = R(0,t)e^{-\delta(t)i} = S(t)\delta(t)e^{-\delta(t)i} \quad (30)$$

$$P(i,t) = \frac{1}{2}k_{rr} \int_0^t S^2(t)\delta^2(t)e^{-\delta(t)i} dt \quad (31)$$

Формулы (16), (26)-(31) представляют полное аналитическое решение основной кинетической схемы в квазистационарном приближении для радикалов при типичных условиях и константах свободно-радикальной полимеризации. При самой начальной стадии полимеризации, если концентрации мономера и инициатора считать приблизительно постоянными, выражение (31) упрощается и соответствует известной в литературе¹⁴ формуле для молекулярного распределения полимера при низких степенях конверсии:

$$N_i = (i - 1)(1 - p)^2 p^{i-2} \quad (32)$$

где p - вероятность увеличения полимерной цепи радикала на одно звено:

$$p = \frac{k_{rm} M(t)}{k_{rm} M(t) + k_{rr} S(t)} \quad (33)$$

Для количественного расчета фазового разделения в полимерных системах (на растворимый и нерастворимый компоненты) в настоящее время успешно применяется теория Флори-Хаггинса¹⁵⁻¹⁹. Согласно этой теории можно оценить растворимость полимера с длиной цепи i следующим образом¹⁵:

$$\varphi_m \approx e^{-m(\chi-1)} \quad (34)$$

где φ_m - максимальная объемная доля полимера в фазе растворителя, m - отношение молярных объемов полимерной молекулы и ее

растворителя, χ - параметр взаимодействия полимера с растворителем. Величина m пропорциональна длине цепи полимера i . Мы можем существенно упростить математическую модель кинетики образования нерастворимого полимерного компонента, если введем понятие критической длины цепи i_0 . Это означает, что мы считаем все полимерные молекулы с длиной цепи $i > i_0$ полностью нерастворимыми, а все полимерные молекулы с длиной цепи $i < i_0$ полностью растворимыми. Чтобы показать возможность применения такого предположения, рассмотрим дисперсионную полимеризацию стирола в изопропиловом спирте при 70°C.

Мы можем оценить средний термодинамический параметр χ взаимодействия полистирола с молекулами среды (смесь стирола и изопропанола) при температуре T , используя следующие известные значения параметров при $T=25^0$: $\chi_1 = 2.64$ - параметр взаимодействия полистирола с изопропанолом²⁰, и $\chi_2 = 0.42$ - параметр взаимодействия полистирола со стиролом¹⁵. Для этой оценки мы используем приближенное выражение¹⁵ для зависимости χ от температуры:

$$\chi(T) = \mu_s + \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2 V_1}{RT} \quad (35)$$

где $\mu_s \approx 0.3$ - энтропийный член, $R = 8.312$ (Дж/мол К⁻¹) - газовая постоянная, δ_1 и δ_2 - параметры растворимости растворителя и полимера, соответственно, V_1 - мольный объем растворителя. Если параметр χ известен при определенной температуре T_0 , значение $\chi(T)$ при другой температуре можно оценить, используя выражение (36), которое следует из (35):

$$\chi(T) = \mu_s + \frac{(\chi(T_0) - \mu_s)T_0}{T} \quad (36)$$

При $T = 70^\circ\text{C}$ эти оценки дают значения: $\chi_1 = 2.3$ для взаимодействия полистирола с изопропанолом, и $\chi_2 = 0.4$ для взаимодействия пролистирола со стиролом. Средний параметр χ взаимодействия полистирола с молекулами среды (смеси изопропанола со стиролом) может быть оценен как

$$\chi \approx v_1\chi_1 + v_2\chi_2 \quad (37)$$

где v_1 и v_2 - мольные доли изопропанола и стирола, соответственно ($v_1 + v_2 = 1$). В условиях дисперсионной полимеризации мольная доля стирола меняется в пределах характерных величин от 0.1 до 0, и, следовательно, χ меняется от 2.1 до 2.3, соответственно. Такие незначительные изменения χ не приводят к существенным изменениям растворимости полимера в среде.

Выражение (34) можно представить в другом виде:

$$\varphi_m \approx e^{-\alpha i} \quad (38)$$

где

$$\alpha = \frac{m}{i}(\chi - 1) \quad (39)$$

В нашем случае можно оценить параметр $\alpha \approx 2.2$ ($T=70^\circ\text{C}$).

Мы видим из этих оценок и табл. 2, что $\alpha \gg \delta(t)$. Это означает, что зависимость растворимости полистирола в изопропанолe от длины цепи во много раз сильнее зависимости количества полимерных молекул от длины цепи. Следовательно, мы можем использовать понятие критической длины цепи, и считать, что полимерные молекулы с длиной цепи больше критической совершенно не растворимы в среде, а полимерные молекулы с длиной цепи меньше критической полностью растворимы. Используя это предположения и выражение (31), после преобразований, получаем следующее выражение для объемной доли нерастворимого полимерного компонента:

$$V(i_0, t) = \int_{i_0}^{\infty} \frac{m_0}{\rho} iP(i, t) di = \frac{k_{rr} m_0}{2\rho} \int_{i_0}^{\infty} di \int_0^t S^2(t) \delta^2(t) i^2 e^{-\delta(t)i} dt \quad (40)$$

$$V(i_0, t) = \frac{m_0 k_d I(0)}{\rho} \int_0^t e^{-k_d t} \left(i_0^2 + i_0 \frac{2}{\delta(t)} + \frac{2}{\delta^2(t)} \right) \delta(t) e^{-\delta(t)i_0} dt \quad (41)$$

где m_0 -молярная масса мономера, ρ - плотность полимера, а $\delta(t)$ можно представить как:

$$\delta(t) = \frac{k_{rr} S(t)}{k_{rm} M(t)} = \frac{k_{rr} \left(\frac{2k_d I(0)}{k_{rr}} \right)^{1/2}}{k_{rm} M(0)} e^{-\frac{1}{2} k_d t} \left(1 - e^{-\frac{1}{2} k_d t} \right)^{-1/2} \quad (42)$$

Выражение (40) использовалось для сравнения экспериментальных данных по кинетике нерастворимого полимерного компонента (латексных частиц) с вышеприведенной математической моделью.

Экспериментальные данные по кинетике стирола сравнивались с теоретическим выражением для степени конверсии $\gamma(t)$ мономера с системе, следующим из выражений (27)-(28):

$$\gamma(t) = \frac{M(0) - M(t)}{M(0)} = 1 - e^{-\frac{2k_{rm}}{k_d} \left(\frac{2k_d I(0)}{k_{rr}} \right)^{1/2} \left(1 - e^{-\frac{1}{2} k_d t} \right)} \quad (43)$$

2. Влияние изменения вязкости среды в ходе реакции

Вязкость в среде меняется в результате двух причин: уменьшения концентрации мономера (стирола) и увеличения количества растворенного полимера (полистирола).

Для оценки влияния концентрации стирола на вязкость среды можно воспользоваться выражением:

$$\eta_s \approx \nu_1 \eta_1 + \nu_2 \eta_2 \quad (44)$$

где η_1 , η_2 и η_s - вязкость изопропанола, стирола и их смеси, соответственно, ν_1 , ν_2 - молярная доля изопропанола и стирола, соответственно. Используя известные значения⁵² $\eta_1 = 0.576$ мПа с⁻¹ и $\eta_2 = 0.390$ мПа с⁻¹ ($T=70^\circ\text{C}$), и учитывая, что ν_1 может меняться в диапазоне от 0.1 до 0, можно видеть, что вязкость среды η_s меняется от 0.55 до 0.57. Таким незначительным изменением можно пренебречь.

Оценим, как меняется вязкость среды в результате появления растворенного полимера в ходе реакции. Для этого можно использовать

уравнение Марка-Куна-Хаувинка⁵⁴ (Mark-Houwink equation⁵³) для характеристической вязкости полимера $[\eta]$:

$$[\eta] = K_{\eta} M_v^a \quad (45)$$

где M_v - средне-вязкостная молекулярная масса полимера, K_{η} и a - параметры. С учетом типичных для полистирола параметров^{54,55} $M_v \gg 100$, $K_{\eta} = 10^{-4} \text{ л г}^{-1}$, и $a = 0.7$, и принимая во внимание, что максимальная средняя концентрация c_{\max} полимера в растворе:

$$c_{\max} \approx \frac{M_0}{M_v} M(0) \quad (46)$$

где M_0 - молярная масса мономера, а $M(0) = 0.1 \text{ мол л}^{-1}$ - начальная концентрация мономера, для оценки максимальной средней концентрации полимера получаем:

$$\frac{1}{[\eta]} \gg c_{\max} \quad (47)$$

Это означает, что вязкость η системы - линейная функция⁵³ средней концентрации полимера c :

$$\eta = \eta_s(1 + c[\eta]) \quad (48)$$

Мы можем оценить эффект наличия растворенного полимера на изменение вязкости среды, преобразуя выражения (45), (46) и (48), и затем подставляя известные значения параметров, приведенные выше. В результате мы получаем для максимального относительного изменения вязкости среды следующую оценку:

$$\frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} = c[\eta] < M_0 K_{\eta} M_v^{a-1} M(0) < 0.2 \quad (49)$$

Такое небольшое изменение (менее 20%) вязкости среды в ходе процесса полимеризации не окажет существенного эффекта на кинетику реакции.

Приведенные выше рассуждения касаются изменений растворимости и диффузионных свойств среды в ходе полимеризации. Можно видеть, что в наших условиях проведения дисперсионной полимеризации изменение растворимости и диффузии можно не учитывать в первом приближении.

3. Учет реакций передачи цепи и диспропорционирования

Рассмотрим теперь влияние дополнительных неучтенных химических реакций, таких как реакция передачи цепи:



и реакция диспропорционирования радикалов:



Многие авторы^{41,42,43,44,56,57,58,59} включают эти дополнительные реакции в основную реакцию схему. При этом соответствующая система дифференциальных уравнений, описывающая реакцию схему, имеет два дополнительных параметра k_{tr} и k_{rd} , и выглядит так:

$$\frac{\partial}{\partial t} I(t) = -k_d I(t) \quad (52)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} R(0,t) &= 2k_d I(t) - k_{rm} R(0,t)M(t) \\ &- \sum_{j=0}^{\infty} (k_{rr} + k_{rd}) R(j,t)R(0,t) + \sum_{j=0}^{\infty} k_{tr} R(j,t)M(t) \end{aligned} \quad (53)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} R(i,t) &= k_{rm} R(i-1,t)M(t) - k_{rm} R(i,t)M(t) \\ &- \sum_{j=0}^{\infty} (k_{rr} + k_{rd}) R(j,t)R(i,t) - k_{tr} R(i,t)M(t) \end{aligned} \quad (54)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} M(t) = - \sum_{j=0}^{\infty} k_{rm} R(j,t)M(t) - \sum_{j=0}^{\infty} k_{tr} R(j,t)M(t) \quad (55)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(i,t) &= \frac{1}{2} \sum_{j=0}^{j=i} k_{rr} R(i-j,t)R(j,t) + k_{tr} R(i,t)M(t) \\ &+ \sum_{j=0}^{\infty} k_{rd} R(j,t)R(i,t) \end{aligned} \quad (56)$$

Эта система решается аналитически аналогичным образом, как это описано выше для системы (6)-(10), в приближении квазистационарных

концентраций радикалов и независимости констант скорости от длины полимерной цепи. Полное решение в этом случае выглядит так:

$$I(t) = I(0)e^{-k_d t} \quad (57)$$

$$S(t) = \left(\frac{2k_d I(t)}{k_{rr} + k_{rd}} \right)^{1/2} = \left(\frac{2k_d I(0)}{k_{rr} + k_{rd}} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}k_d t} \quad (58)$$

$$M(t) = M(0)e^{-\frac{2(k_{rm} + k_{tr})}{k_d}(S(0) - S(t))} \quad (59)$$

$$R(0,t) = \frac{2k_d I(t) + k_{tr} S(t) M(t)}{k_{rm} M(t)} = \frac{(k_{rr} + k_{rd}) S^2(t)}{k_{rm} M(t)} + \frac{k_{tr}}{k_{rm}} S(t) \quad (60)$$

$$R(i,t) = R(0,t) e^{-\delta(t)i} = S(t) \delta(t) e^{-\delta(t)i} \quad (61)$$

$$P(i,t) = \int_0^t S(t) \delta(t) \left(\frac{1}{2} k_{rr} i \delta(t) S(t) + k_{rd} S(t) + k_{tr} M(t) \right) e^{-\delta(t)i} dt \quad (62)$$

$$\delta(t) = \frac{(k_{rr} + k_{rd}) S(t)}{k_{rm} M(t)} + \frac{k_{tr}}{k_{rm}} \quad (63)$$

Учет реакций диспропорционирования и передачи цепи приводит к следующему выражению для объемной доли нерастворимого полимерного компонента $V(i_0, t)$:

$$\begin{aligned}
V(i_0, t) &= \int_{i_0}^{\infty} \frac{m_0}{\rho} iP(i, t) di \\
&= \frac{m_0}{\rho} \int_{i_0}^{\infty} di \int_0^t S(t) \delta(t) \left(\frac{1}{2} k_{rr} i^2 \delta(t) S(t) + ik_{rd} S(t) + ik_{tr} M(t) \right) e^{-\delta(t)i} dt = \quad (64) \\
&= \frac{m_0 k_d I(0) k_{rr}}{\rho (k_{rr} + k_{rd})} \int_0^t e^{-k_d t} \left(i_0^2 + i_0 \frac{2}{\delta(t)} \beta + \frac{2}{\delta^2(t)} \beta \right) e^{-\delta(t)i} dt
\end{aligned}$$

где

$$\beta = \left(1 + \frac{k_{rd}}{k_{rr}} + \frac{k_{tr} M(t)}{k_{rr} S(t)} \right)$$

Из этих выражений видно, что реакцией диспропорционирования можно пренебречь, если

$$k_{rr} \gg k_{rd} \quad (65)$$

А реакция передачи цепи несущественна при:

$$k_{rr} S(t) \gg k_{tr} M(t) \quad (66)$$

Для разных мономеров¹⁴: $k_{tr} = (0.03 \div 1.6) \times 10^{-3} \times k_{rm}$. Следовательно, мономер (особенно стирол) не является эффективным реагентом для передачи цепи, и поэтому в нашей системе этой реакцией можно пренебречь. Эффект диспропорционирования можно не учитывать, так как известное из литературы⁴¹ отношение констант в случае полимеризации стирола: $k_{rd}/(k_{rr} + k_{rd}) \approx 0.2$.

4. Теоретическое предсказание реакционного эффекта автоускорения в процессе образования нерастворимого полимера

Анализ выражения (41) (или, в более общем случае, выражения (64)) показывает, что при определенных условиях полимеризации существует эффект автоускорения образования нерастворимого полимера. На рис. 15 представлена теоретическая зависимость скорости образования нерастворимого полимера от времени при следующих условиях полимеризации стирола: начальная концентрация инициатора $I(0)=2 \times 10^{-3}$ моль/л, начальная концентрация мономера $M(0)=5 \times 10^{-2}$ моль/л, температура $T=80^{\circ}$ С. При этом константы скорости полимеризации стирола брались из литературы⁴¹:

$$k_d=1.58 \times 10^{15} \exp (-15508/T) \text{ 1/c}$$

$$k_{rm}=1.02 \times 10^7 \exp (-3557/T) \text{ л моль/c}$$

$$k_{rr}=1.26 \times 10^9 \exp (-844/T) \text{ л моль/c}$$

Критическая длина полимерной цепи полагалось равной $i_0=25$.

Соответствующая зависимость количества нерастворимого полимера от времени приведена на рис.16. Из рисунков 15 и 16 видно, что при данных условиях теоретически существует эффект автоускорения образования нерастворимого полимера. Этот эффект был назван "реакционным эффектом автоускорения" (в англоязычной литературе: "non-gel autoacceleration effect"), чтобы отличить его от известного "гель эффекта"^{31,32,14,15,33} автоускорения, вызванного изменением диффузионных свойств среды в ходе реакции. При этом, как показано на рис. 17, конверсия стирола идет без ускорения. Эффект автоускорения в образовании нерастворимого полимера вызван изменением функции молекулярного распределения полимерных молекул в ходе полимеризации. Молекулярное распределение полимерных молекул

уширяется в процессе полимеризации и, следовательно, с течением времени растет доля нерастворенного полимера по отношению к растворенному полимеру. Скорость образования нерастворенного полимера можно представить как произведение полной скорости образования полимера на долю нерастворенной части. Полная скорость образования полимера уменьшается со временем, а доля нерастворенной части растет. В тот момент времени, когда доля нерастворенной части растет быстрее, чем уменьшается полная скорость образования полимера, наступает автоускорение образования нерастворимого полимера.

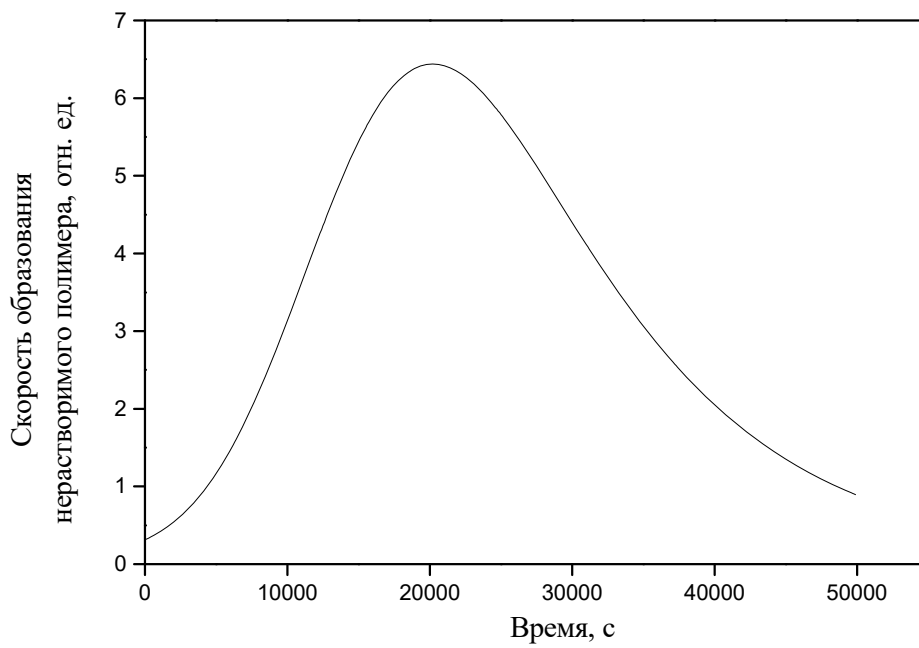


Рис. 15. Теоретическая зависимость скорости образования нерастворенного полимера от времени (при наличии реакционного автоускорения).

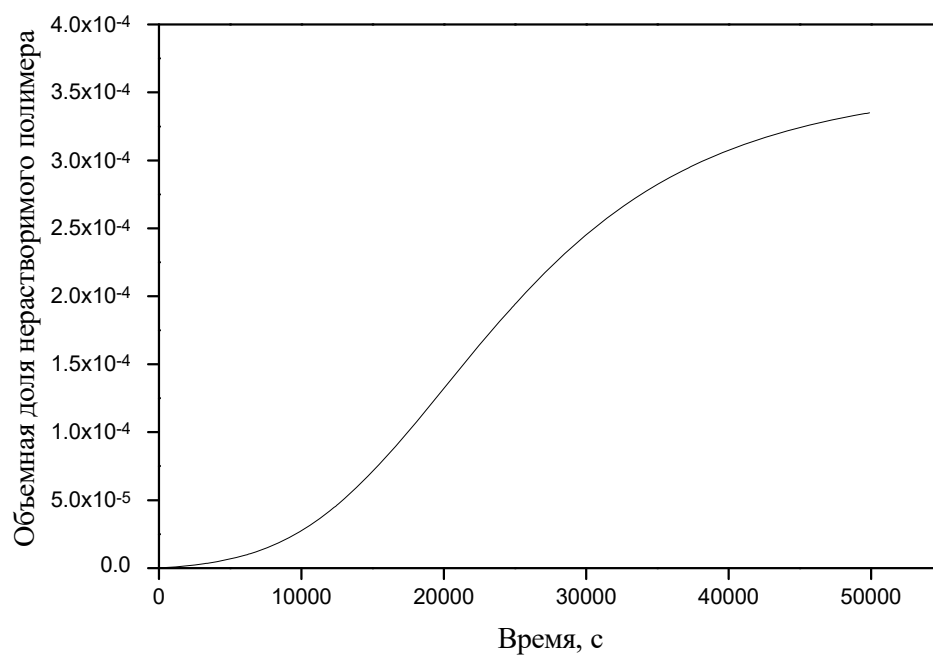


Рис 16. Теоретическая зависимость количества образующегося нерастворенного полимера от времени (при наличии реакционног автоускорения).

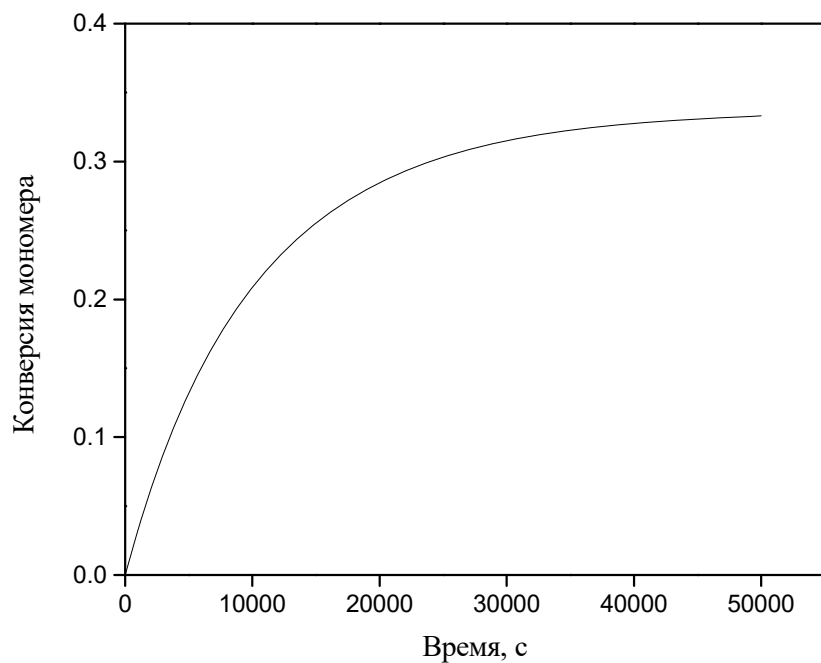


Рис. 17. Теоретическая зависимость конверсии стирола от времени (при наличии реакционного автоускорения образования нерастворенного полимера).

ГЛАВА 3.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДИСПЕРСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Введение

Монодисперсные (стандартная девиация по размерам $< 2\%$) полимерные частицы в диапазоне размеров от 1 до 10 мкм обычно получают в эмульсионной полимеризации методом Вандерхоффа (Vanderhoff's successive seeding method) или методом Угельстада (Ugelstad's two-stage swelling method).

Альтернативным способом получения микронных частиц является дисперсионная полимеризация в органической фазе. Многочисленные исследования в этой области отражают большой интерес к получению полимерных дисперсий с контролируемым размером частиц именно этим способом.

Достаточно полный обзор по дисперсионной полимеризации вплоть до 1975 года был сделан Барретом¹⁵. Процесс дисперсионной полимеризации включает полимеризацию мономера, растворенного в органическом растворителе в присутствии подходящего полимерного стабилизатора^{15,51,64} (для предотвращения коагуляции). Используя вариацию данного подхода, Almog et. al.⁶³ получили полимерные частицы в диапазоне от 1 до 6 мкм в одностадийном процессе. Их метод включал использование полимерного стерического стабилизатора в комбинации с солью четыреххлористого аммония в качестве электростатического дополнительного стабилизатора. Tseng et. al.⁶⁴ развили этот подход дальше. Они использовали анионный ПАВ, неионный ПАВ, и функциональные со-мономеры в комбинации с полимерным стерическим стабилизатором поливинилпирролидоном. Ober et. al.⁵¹ исследовали

дисперсионную полимеризацию стирола используя неионные производные целлюлозы в качестве стабилизаторов в различных растворителях. Детальное исследование дисперсионной полимеризации стирола (с использованием поливинилпирролидона в качестве стабилизатора) было сделано независимо исследовательскими группами Vanderhoff et. al.^{64,65} и Pain et. al.^{66,67}.

Различные исследователи изучают процесс дисперсионной полимеризации с разных сторон, причем обычно исходную систему усложняют, добавляя дополнительные реагенты, со-мономеры и пр., меняя тип инициатора, стабилизатора или растворителя. В настоящей работе автор стремился максимально упростить систему дисперсионной полимеризации с тем, чтобы проверить применимость разработанной оригинальной модели и зарегистрировать в эксперименте теоретически предсказанный новый эффект “реакционного ускорения” в образовании нерастворимого полимера.

1. Измерение основных кинетических параметров реакции дисперсионной полимеризации стирола

Выражение (41) позволяет определять следующие параметры из экспериментальных данных по кинетике образования нерастворимого полимера $V(i_0, t)$: k_d , $k_{rm}/k_{rr}^{1/2}$, и i_0 . Измеряя кинетику конверсии мономера в системе можно определить k_d и $k_{rm}/k_{rr}^{1/2}$, используя выражение (43). Наилучшая точность в определении параметров k_d , $k_{rm}/k_{rr}^{1/2}$, и i_0 достигается при одновременной обработке экспериментальных данных по кинетике мономера и образования нерастворимого полимера.

Кинетика концентрации мономера в системе измерялась методом УФ поглощения на длине волны 290 нм. Количество нерастворимого полимера

в образцах мерялось тремя независимыми методами: взвешиванием сухого полимера, методом УФ поглощения полимера (на длине волны 266 нм) в тетрагидрофуране, и на сканирующем проточном цитометре. Как показывает сравнение на рис. 18, все три метода дают одинаковый результат в пределах погрешности 10% при определении количества нерастворимого полимера, если объемная доля нерастворимого полимера больше величины 0.004. При меньших количествах нерастворимого полимера (объемная доля меньше 0.004) применялся только метод УФ поглощения, так как при этом размер полимерных частиц не попадал в диапазон измерения сканирующим проточным цитометром, а полная масса нерастворимого полимера была слишком мала, чтобы измерять ее взвешиванием с приемлемой точностью.

На рис. 19 представлены экспериментальные данные (точки) по кинетике образования нерастворенного полимера при типичных условиях проведения дисперсионной полимеризации стирола, и сравнение этих данных с теорией (сплошные линии). На рис. 20 приведены соответствующие данные по кинетике конверсии мономера. Параметры реакции (k_d , $k_{rm}/k_{rr}^{1/2}$, и i_0) определялись методом нахождения наилучшего соответствия (наименьшего квадратичного отклонения) с теоретическими выражениями (41) и (43) при одновременной обработке экспериментальных данных по образованию нерастворимого полимера и кинетики конверсии мономера (рис. 19 и 20). Погрешность кинетических параметров вычислялась с доверительной вероятностью 80%. Из рис. 19 и 20 видно, что экспериментальные данные хорошо соответствуют теории, и что при данных типичных условиях полимеризации (концентрациях мономера и инициатора) автоускорение в образовании нерастворимого полимера не наблюдается.

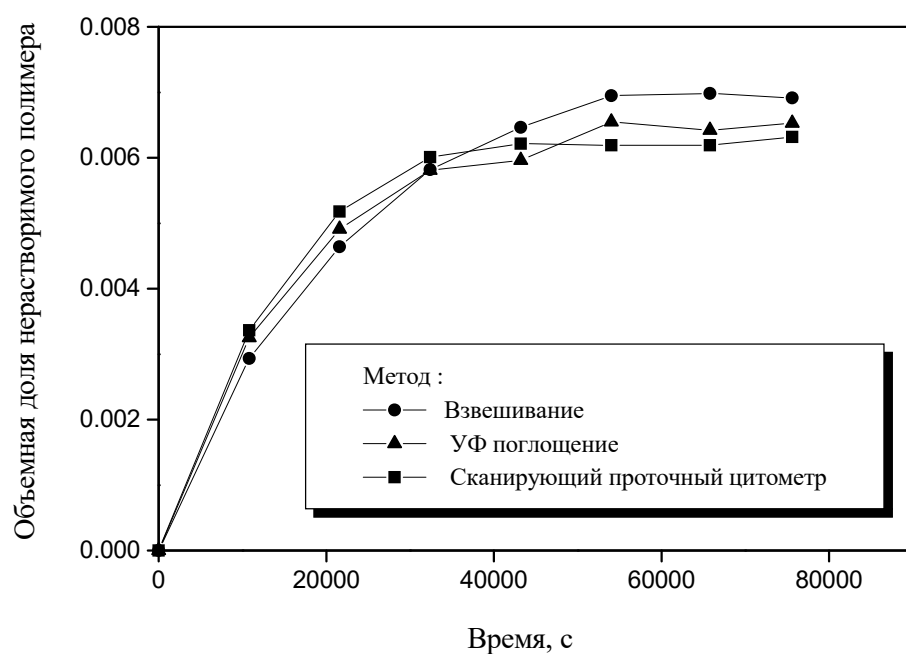


Рис. 18. Сравнение разных методов определения количества полимера.

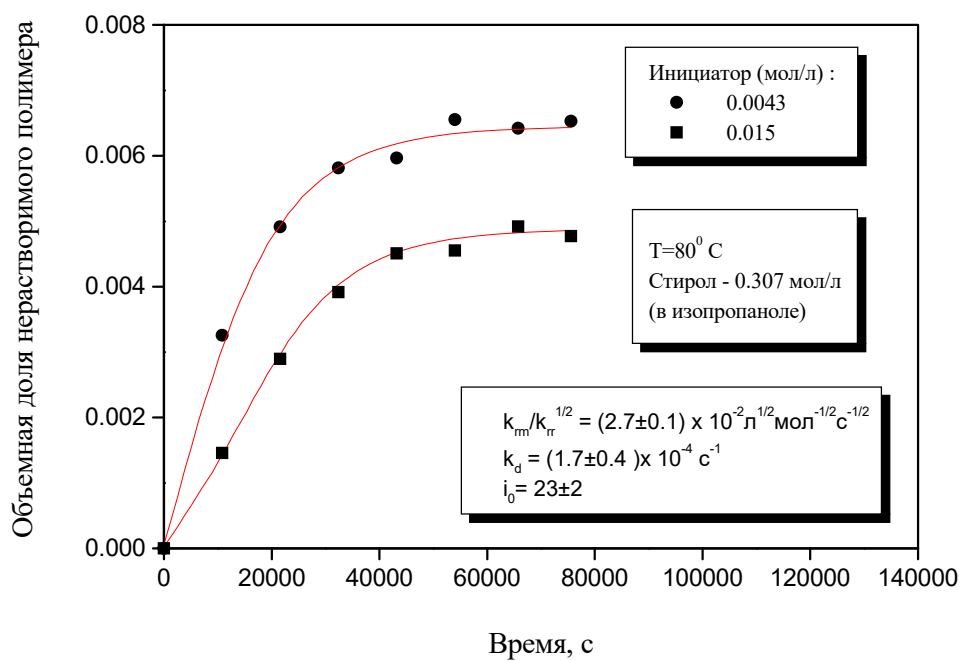


Рис. 19. Кинетика образования нерастворимого полимера при типичных условиях дисперсионной полимеризации.

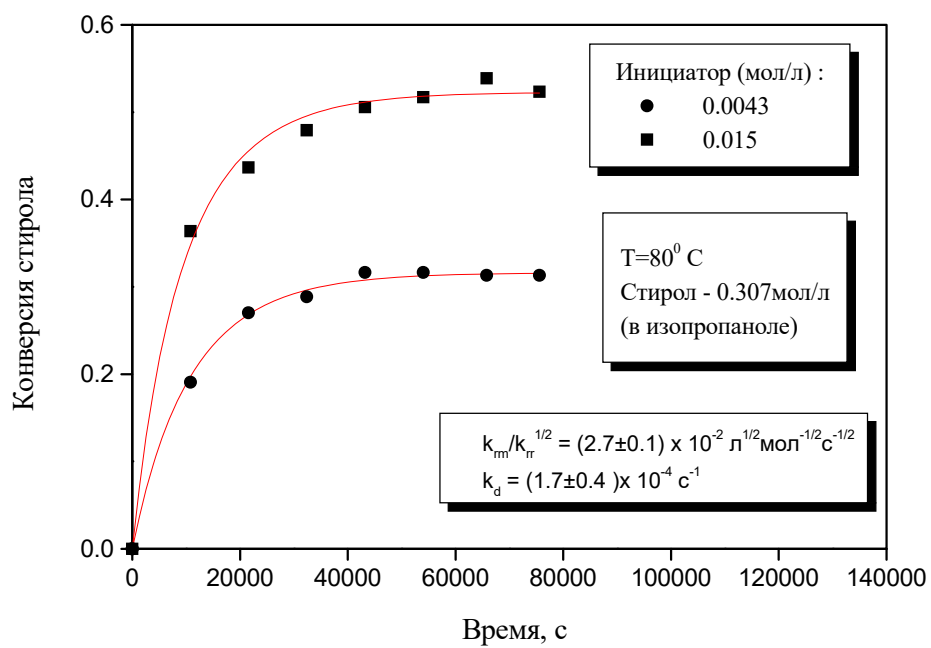


Рис. 20. Кинетика конверсии мономера при типичных условиях дисперсионной полимеризации.

2. Экспериментальное наблюдение реакционного эффекта автоускорения в процессе образования нерастворимого полимера

Значения параметров реакции k_d , $k_{rm}/k_{rr}^{1/2}$, и i_0 , найденные при типичных условиях проведения полимеризации (без автоускорения) (рис. 19 и 20) были использованы для нахождения условий "реакционного" автоускорения в образовании нерастворимого полимера. На рис. 21 и 22 показаны результаты эксперимента и сравнение с теорией при специальных условиях на начальные концентрации мономера и инициатора, при которых наблюдается "реакционный" эффект автоускорения. Из сравнения рис. 19 - 20 с рис. 21 - 22 видно, что в пределах погрешности аппроксимации (с доверительной вероятностью 80%) найденные параметры $k_d = (1.6 \pm 0.4) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $k_{rm}/k_{rr}^{1/2} = (2.6 \pm 0.2) \times 10^2 \text{ л}^{1/2} \text{ моль}^{-1/2} \text{ с}^{1/2}$ и $i_0 = 22 \pm 3$ реакции свободно-радикальной дисперсионной полимеризации стирола при температуре $T = 80^\circ\text{C}$ хорошо соответствуют экспериментальным данным в рамках данной математической модели. В табл. III проводится сравнение полученных значений параметров с известными литературными данными. Некоторое несовпадение с литературными данными объясняется разными условиями и методами проведения и измерения полимеризации другими авторами, а также разными моделями, применяемыми для определения кинетических параметров полимеризации.

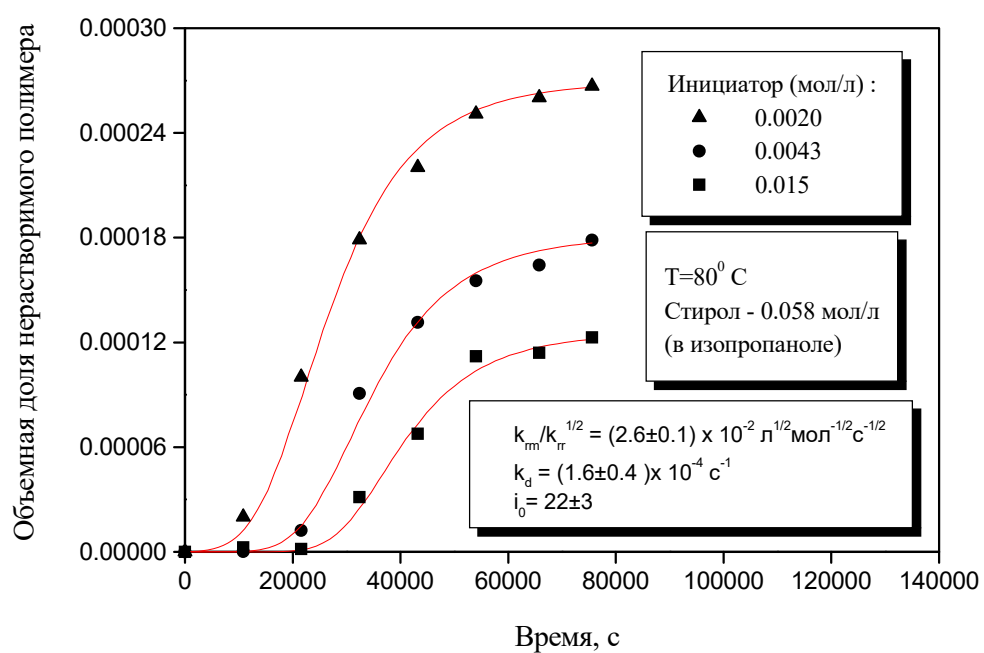


Рис. 21. Кинетика образования нерастворимого полимера при условиях, когда наблюдается "реакционное" автоускорение.

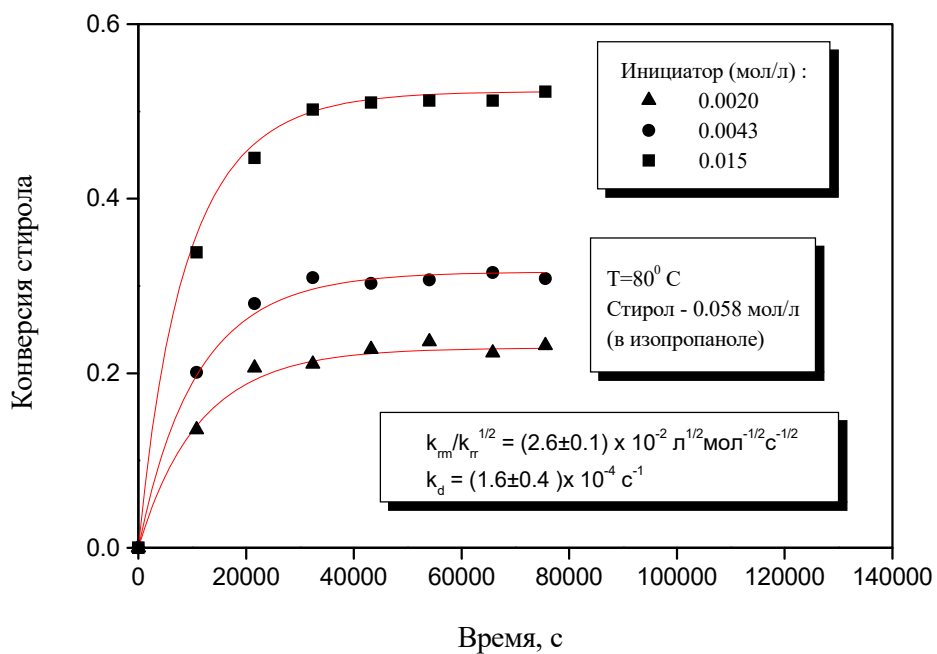


Рис. 22. Кинетика конверсии мономера при условиях, когда наблюдается "реакционное" автоускорение в образовании нерастворимого полимера.

Табл. III.
 Параметры дисперсионной полимеризации стирола
 ($T = 80^{\circ}\text{C}$).

Параметр	Данная работа	Лит. ^{41,49,50,51}
k_d	$(1.6 \pm 0.4) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	$1.69 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$
$k_{rm}/k_{rr}^{1/2}$	$(2.6 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ л}^{1/2} \text{ моль}^{-1/2} \text{ с}^{-1/2}$	$4.21 \times 10^{-2} \text{ л}^{1/2} \text{ моль}^{-1/2} \text{ с}^{-1/2}$
i_0	22 ± 3	25 ± 350

В таблице III приведены результаты измерения основных кинетических параметров дисперсионной свободно-радикальной полимеризации стирола и сравнение полученных данных с литературными. Соответствие, хотя и некоторое несовпадение измеренных данных с литературными позволяет сделать вывод о принципиальной возможности использовать предлагаемую математическую модель для исследования дисперсионной радикальной полимеризации

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе для исследования кинетики и механизма дисперсионной свободно-радикальной полимеризации впервые применена техника сканирующей проточной цитометрии. Для измерения кинетики образования нерастворимого полимера разработан и построен усовершенствованный вариант сканирующего проточного цитометра, позволяющий существенно повысить точность измерения одиночных микрочастиц. Разработана математическая модель свободно-радикальной дисперсионной полимеризации на основе полного аналитического решения основной кинетической схемы радикальной полимеризации в приближении квазистационарных концентраций радикалов и независимости констант скорости от длины полимерной цепи. Предложенная математическая модель дисперсионной радикальной полимеризации предсказывает новый эффект реакционного ускорения в образовании нерастворимого полимера при определенных начальных условиях полимеризации. Данный эффект был зарегистрирован в эксперименте и хорошо соответствовал предсказаниям теории.

Суммируя, можно выделить следующие результаты данной работы:

1. Для исследования дисперсионной свободно-радикальной полимеризации предложена и впервые применена техника сканирующей проточной цитометрии.
2. Усовершенствован сканирующий проточный цитометр для измерения одиночных микрочастиц в водных растворах многокомпонентных полидисперсных систем.

3. Получено эмпирическое уравнение для определения размеров полимерных микрочастиц методом пролетной индикатрисы светорассеяния.

4. Разработана модель дисперсной свободно-радикальной полимеризации, получено полное аналитическое решение кинетической схемы в приближении квазистационарных концентраций радикалов и независимости констант скорости от длины полимерной цепи.

5. Теоретически предсказан и впервые в эксперименте обнаружен реакционный эффект автоускорения. Соответствующие экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с предсказаниями теории.

Диссертационная работа выполнена в рамках программы С-117-93/86 Сканирующая проточная цитометрия (программа Университеты России), и при поддержке грантом Многопараметрический анализ Академии наук Финляндии.

Основные результаты докладывались на:

1. Всероссийской конференции по лазерной химии, Лазаревское, 30 сентября – 5 октября, 1992 г.

2. Международной конференции Биомедицинская оптика, Сан-Хосе, США, 4–9 февраля, 1995 г.

3. XVIII Конгрессе международного общества по аналитической цитологии, Римини, Италия, 13-18 апреля, 1996 г.

4. Международной конференции Рассеяние света несферическими частицами, Хельсинки, Финляндия, 9-11 июня, 1997 г.

5. Научных семинарах в Институте химической кинетики и горения СО РАН (Новосибирск 1992 – 1997 гг.) и на отделении медицинской физики университета г. Турку (Финляндия, 1994-1997 гг.).

и опубликованы в следующих изданиях:

1. V. P. Maltsev, A. V. Chernyshev, A. A. Doroshkin, and E. Soini, Light Scattering and Fluorescence of Single Particles Measured by a Scanning Flow Cytometer. Proceedings of SPIE's conference on Biomedical Optics, 2386, p. 199, 1995.

2. A. V. Chernyshev, V. I. Prots, A. A. Doroshkin, and V. P. Maltsev, Measurement of Scattering Properties of Individual Particles with a Scanning Flow Cytometer. Appl. Opt., v. 34, n. 27, p. 6301, 1995.

3. V. P. Maltsev, A. V. Chernyshev, and E. Soini, Scanning Flow Cytometry - Expanding Capacity in Light Scattering Measurements. The XVIII

Congress of the International Society for Analytical Cytology, Rimini, 13-18 April 1996. *Cytometry*, suppl. 8, p. 102, 1996.

4. V. P. Maltsev, A. V. Chernyshev, and E. Soini, Flying Light Scattering Indicatrix: an Absolute Real-Time Analysis in Flow Cytometry. The XVIII Congress of the International Society for Analytical Cytology, Rimini, 13-18 April 1996. *Cytometry*, suppl. 8, p. 121, 1996.

5. V. P. Maltsev, A. V. Chernyshev, and E. Soini, Immunoassay Based on Pulsed N₂-Laser Flow Cytometer. The XVIII Congress of the International Society for Analytical Cytology, Rimini, 13-18 April 1996. *Cytometry*, suppl. 8, p. 121, 1996.

6. V. P. Maltsev, A. V. Chernyshev, K. A. Sem'yanov, and E. Soini, Absolute Real-Time Measurement of Particle Size Distribution with the Method of Flying Light Scattering Indicatrix. *Appl. Opt.*, v. 35, n. 18, p. 3275, 1996.

7. J. T. Soini, A. V. Chernyshev, A. N. Shvalov, V. P. Maltsev, Measurement of scattering patterns from individual non-spherical particles using the Scanning Flow Cytometer, Proceedings of the Workshop on Light Scattering by Non-Spherical Particles, p.37, Helsinki, Finland, June 9-11, 1997.

8. A. V. Chernyshev, A. E. Soini, I. V. Surovtsev, V. P. Maltsev, and E. Soini, A Mathematical Model of Dispersion Radical Polymerization Kinetics. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, v. 35, n. 9, p. 1799 (1997).

9. V. P. Maltsev, A. V. Chernyshev, K. A. Sem'yanov, and E. Soini, Absolute Real-Time Determination of Size and Refractive Index of Individual Microspheres. *Measurement Science and Technology*, in press.

10. J. T. Soini, A. V. Chernyshev, P. E. Hanninen, E. Soini and V. P. Maltsev, A new design of the flow cuvette and optical set-up for the Scanning Flow Cytometer. *Cytometry*, submitted for publication.

11. A. V. Chernyshev, A. E. Soini, V. P. Maltsev, and E. Soini, A non-gel autoacceleration effect in free radical polymerization of styrene, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, submitted for publication.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. T. Phillips, P. J. Wyatt, and R. M. Berkman, *J. Colloid Interface Sci.*, 1970, 34, 159.
2. P. J. Wyatt, *J. Colloid Interface Sci.*, 1972, 39, 479.
3. V. R. Stull, *J. Bacteriol.*, 1972, 109, 1301.
4. M. Bartoldi, G. C. Salzman, R. D. Heibert, and M. Kerker, *Appl. Optics*, 1980, 19, 1573.
5. I. A. Ludlow and P. H. Kaye, *J. Colloid Interface Sci.*, 1979, 69, 571.
6. A. V. Chernyshev, V. I. Prots, A. A. Doroshkin, and V. P. Maltsev, Measurement of Scattering Properties of Individual Particles with a Scanning Flow Cytometer. *Appl. Opt.*, v. 34, n. 27, p. 6301, 1995.
7. V. P. Maltsev, A. V. Chernyshev, K. A. Sem'yanov, and E. Soini, Absolute Real-Time Measurement of Particle Size Distribution with the Method of Flying Light Scattering Indicatrix. *Appl. Opt.*, v. 35, n. 18, p. 3275, 1996.
8. V. P. Maltsev, A. V. Chernyshev, K. A. Sem'yanov, and E. Soini, Absolute Real-Time Determination of Size and Refractive Index of Individual Microspheres. *Measurement Science and Technology*, in press.
9. M. R. Loken, R. G. Sweet, and L. A. Herzenberg, *J. Histochem. Cytochem.*, 1976, 24, 284.
10. J. T. Soini, A. V. Chernyshev, P. E. Hanninen, E. Soini and V. P. Maltsev, A new design of the flow cuvette and optical set-up for the Scanning Flow Cytometer. *Cytometry*, submitted for publication.
11. В. П. Мальцев, Оценка морфологических характеристик одиночных частиц по данным светорассеяния в проточной цитометрии. *Изв. Акад. наук. Сер. хим.*, 1994, 7, стр. 1181.

12. A. V. Chernyshev, A. E. Soini, I. V. Surovtsev, V. P. Maltsev, and E. Soini, A Mathematical Model of Dispersion Radical Polymerization Kinetics. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, v. 35, n. 9, p. 1799 (1997).
13. A. V. Chernyshev, A. E. Soini, V. P. Maltsev, and E. Soini, A non-gel autoacceleration effect in free radical polymerization of styrene, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, submitted for publication.
14. G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley, New York, 1994.
15. K. E. G. Barrett, Ed., *Dispersion polymerization in Organic Media*, Wiley, New York, 1975. (рус. пер.: К. Е. Дж. Баррет, ред., *Дисперсионная полимеризация в органических средах*, Л., Химия, 1979)
16. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953.
17. B. A. Wolf, *Adv. Polym. Sci.*, 10, 109 (1972).
18. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 10, 51 (1942).
19. M. L. Huggins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1712 (1942).
20. C. S. Su, D. D. Patterson, *Macromolecules*, 10, 708 (1977).
21. *Instrumental methods of analysis*, H. H. Willard et al., Wadsworth, Inc., 162, 1988.
22. Дж. Стейнкамп, в кн. *Приборы для научных исследований*, 1984, 9, 3.
23. *Flow Cytometry and Sorting*, Eds. M. R. Melamed, T. Lindmo, and M. L. Mendelsohn, Wiley-Liss, New York, 1990.
24. L. S. Cram, J. C. Martin, J. A. Steinkamp, T. M. Ioshida, T. N. Buican, B. L. Marrone, J. H. Jett, G. Salzman, and L. Sklar, *Proc. IEEE*, 1992, 80, 912.
25. Ю. Я. Готлиб, А. А. Дарлинский, Ю. Е. Светлов, *Физическая кинетика макромолекул*, Л., Химия, 1986.
26. V. P. Maltsev, A. V. Chernyshev, A. A. Doroshkin, and E. Soini, *Light Scattering and Fluorescence of Single Particles Measured by a Scanning Flow*

Cytometer. Proceedings of SPIE's conference on Biomedical Optics, 2386, p. 199, 1995.

27. V. P. Maltsev, A. V. Chernyshev, and E. Soini, Scanning Flow Cytometry - Expanding Capacity in Light Scattering Measurements. The XVIII Congress of the International Society for Analytical Cytology, Rimini, 13-18 April 1996. Cytometry, suppl. 8, p. 102, 1996.

28. V. P. Maltsev, A. V. Chernyshev, and E. Soini, Flying Light Scattering Indicatrix: an Absolute Real-Time Analysis in Flow Cytometry. The XVIII Congress of the International Society for Analytical Cytology, Rimini, 13-18 April 1996. Cytometry, suppl. 8, p. 121, 1996.

29. V. P. Maltsev, A. V. Chernyshev, and E. Soini, Immunoassay Based on Pulsed N₂-Laser Flow Cytometer. The XVIII Congress of the International Society for Analytical Cytology, Rimini, 13-18 April 1996. Cytometry, suppl. 8, p. 121, 1996.

30. J. T. Soini, A. V. Chernyshev, A. N. Shvalov, V. P. Maltsev, Measurement of scattering patterns from individual non-spherical particles using the Scanning Flow Cytometer, Proceedings of the Workshop on Light Scattering by Non-Spherical Particles, p.37, Helsinki, Finland, June 9-11, 1997.

31. R.G.W. Norrish, R. R. Smith, Nature (London), 150, 336 (1942).

32. E. Trommsdorff, H. Kohle, P. Lagally, Makromol. Chem., 1, 169 (1948).

33. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953.

34. E. A. Collins, J. Bares, and F. W. Billmeyer, Jr., Experiments in Polymer Science, Chap. 5, Wiley, New York, 1973.

35. M. Stickler, Makromol. Chem. Macromol. Symp., 10/11, 17 (1987).

36. S. E. Bresler, E. N. Kosbekov, V. N. Fornichev, and V. N. Shadrin, Macromol. Chem., 175, 2875 (1974).

37. M. Kamachi, M. Kohno, Y. Kuwae, and S. nozakura, *Plymer J.*, 17, 541 (1985).
38. J. Shen, Y. Tian, Y. Zeng, and Z. Qiu, *Macromol. Chem. Rapid. Commun.*, 8, 615 (1987).
39. D. Kay, Ed., *Techniques for Electron Microscopy*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1965.
40. R. M. Fitch and C. H. Tsai, In *Polymer Colloids*, Ed. R. M. Fitch, Plenum Press, New York, 1971, pp. 73, 103.
41. N. Tefera, G. Weickert, K. R Westerterp, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 1649, 1663 (1997).
42. I. Mita and K. Horie, *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C27(1), 91 (1987).
43. D. Achilias and C. Kiparissides, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 1303 (1988).
44. X. С. Багдасарьян, *Теория радикальной полимеризации*, М., Наука, 1966.
45. N. Tefera, G. Weickert, R. Bloodworth, and J. Schweer, *Macromol. Chem. Phys.*, 195, 3067 (1994).
46. J. Chen, Y. Tian, G. Wang, and M. Yang, *Makromol. Chem.*, 192, 2669 (1991).
47. N. Friis and A. E. Hamielec, *ACS Symp. Ser.*, 24, 82 (1976).
48. D. C. Sundberg and D.R. James, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 16, 523 (1978).
49. K. Horie, I. Mita, and M. Kabe, *J. Polym. Sci., Chem.*, A1(6), 2663 (1968).
50. K. Mahabadi and K. F. O'Driscoll, *J. Macromol. Sci., Chem.*, A11(5), 967 (1977).
51. C. K. Ober, K. P. Lok, and M. L. Hair, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, 23, 103 (1985).

52. D. R. Lide, Ed., Handbook of Chemistry and Physics, CRL Press, Inc., London, 1993.

53. R. C. Dorf, Ed., The Engineering Handbook, CRC & IEEE, New York, 1996, pp. 375-385.

54. А. Е. Нестеров, Свойства растворов и смесей полимеров, в кн. Справочник по физической химии полимеров, т. 1, Наукова Думка, Киев, 1984, стр. 80.

55. D. W. van Krevelen and P. J. Hoftyzer, Properties of Polymers, Elsevier, Amsterdam, 1976.

56. H. K. Mahabadi, *Macromolecules*, 24, 606 (1991).

57. H. L. Anderson, A. Kemmler and R. Strey, *J. Thermal Analysis*, 47, 1041 (1996).

58. C. H. Bamford, *Eur. Polym. J.*, 25, 7/8, 683 (1989).

59. M. Buback, *Macromol. Symp.*, 111, 229 (1996).

60. C. F. Bohren and D. R. Huffman, Absorption and scattering of light by small particles, Wiley, New York, 1983, Appendix A, p. 609.

61. J. Boussinesq, *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 113, 9 (1891).

62. H. L. Langhaar, *J. Appl. Mech.*, 9, A55 (1942).

63. Y. Almog, S. Reich, and M. Levy, *Br. Polym. J.*, 14, 131 (1982).

64. C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Chem. Ed.*, 24, 2995 (1986).

65. Y. Y. Lu, M. S. Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, 26, 1187 (1988).

66. A. J. Paine, W. Luymes, and J. McNulty, *Macromolecules*, 23, 3104 (1990).

67. A. J. Paine, *Macromolecules*, 23, 3109 (1990).