

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541(64+127:547.538.141)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНО-МОНОМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

С. О. НАЛЧАДЖЯН, А. С. АСЛАНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 26 III 1982

Исследована зависимость средних диаметров полимерно-мономерных частиц от концентрации эмульгатора и инициатора при эмульсионной полимеризации метилметакрилата с применением неионогенного эмульгатора—оксигетилированного гексадеканола и комплексного инициатора—триэтаноламин-персульфат калия. Установлено, что на ранней стадии полимеризации до определенной степени конверсии частицы диспергируются при повышении концентрации эмульгирующих компонентов. Показано, что изучаемые закономерности количественно описываются уравнениями, отражающими механизм, согласно которому частицы подвергаются диспергированию под влиянием эмульгирующего воздействия образующихся молекул полимера до достижения предельной степени конверсии, при которой получается достаточно высокая вязкость, исключающая диспергирование.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 7.

В работе [1] были исследованы зависимость среднего диаметра частиц ($\bar{D}$) от концентрации инициатора (И) и эмульгатора (Э) и его изменение с конверсией при полимеризации метилметакрилата (ММА) в эмульсии с оксигетилированным гексадеканолам (ОС-20) в присутствии водорастворимого комплексного инициатора—смеси триэтанолamina (ТЭА) с персульфатом калия (ПК). $\bar{D}$ определялся нефелометрическим способом [2]. Разбавление латексов для нефелометрического определения осуществлялось растворами, насыщенными мономером и содержащими эмульгатор с концентрацией больше ККМ. Таким путем предотвращались коагуляция и выход мономера из полимерно-мономерных частиц в водную фазу. Было установлено, что при конверсиях ниже определенного критического значения (около 10%) $\bar{D}$ меняется во времени и с концентрацией Э в разбавляющем растворе. С повышением концентрации [Э] $\bar{D}$ уменьшается в результате дальнейшего диспергирования эмульсии. При конверсиях, превышающих 10%, наблюдался рост $\bar{D}$ при понижении концентрации [Э], но при ее повышении не наблюдалось уменьшения $\bar{D}$. Было установлено также, что выше указанного предела $\bar{D}$ от степени конверсии не зависит. Были определены средние диаметры полимерно-мономерных частиц при 30% конверсии, что соответствует пределам устойчивости латексов: Полимеризация осуществлялась в условиях, описанных в [3] ($t=30^\circ$, 30% мономера от воды). В таблице и на рисунке приведены данные зависимости $\bar{D}$ (среднеарифметические значения от пяти измерений) от концентрации [Э]

и [ТЭА]. Наблюдаемые нами закономерности идентичны с закономерностями, приведенными в [4].

Таблица
Изменение диаметров полимерно-мономерных частиц от концентрации амина при разных концентрациях эмульгатора

$C_A \cdot 10^3$, моль/л	C_E , моль/л	$\bar{D}_i$ (эксп.), Å	$\bar{D}_i$ (расчет.), Å
0	0,0267	1970	2111
2		1395	1414
4		1292	1307
6		1245	1276
8		1257	1250
10		1256	1228
12		1219	1208
0	0,0616	1105	1030
1		999	990
2		913	947
4		871	890
8		913	851
12		876	846

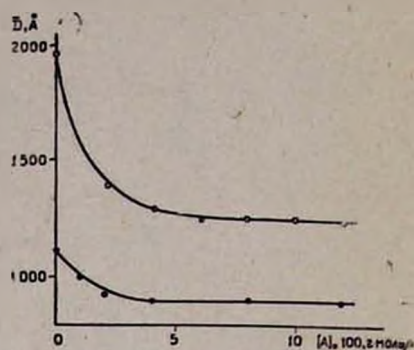


Рис. Зависимость диаметров полимерно-мономерных частиц от концентрации триэтаноламина при концентрациях эмульгатора: ○ — 0,0267, ● — 0,0616 моль/л.

Доказано, что исходная эмульсия не устойчива без механического перемешивания в пределах концентраций [Э], применяемых в данном исследовании. Предполагается, что эмульсия стабилизируется по ходу полимеризации вследствие эмульгирующего воздействия образующихся молекул полимера, как наблюдалось при полимеризации стирола [5].

В модели, принятой в основу нижеизложенной количественной трактовки процесса, изменение дисперсности эмульсии от концентрации инициатора рассматривается как результат двух противоположно действующих факторов: скорости полимеризации (растущей с ростом [И]), которая определяет продолжительность дополнительного эмульгирования до достижения предельной степени конверсии, выше которой частицы приобретают достаточную жесткость, исключающую эмульгирование; молекулярных масс образующихся полимерных молекул, определяющих их эмульгирующую способность, связанную с гидрофильно-гидрофобным балансом макромолекул. Рост [И] сокращает продолжительность эмульгирования, но повышает эмульгирующую способность полимера путем уменьшения молекулярных масс его молекул.

При наличии достаточной текучести массы частиц каждой концентрации эмульгатора соответствует определенное равновесное распределение их по размерам, к которому стремится система.

Можно показать, что при допущении шарообразной формы частиц имеем

$$\bar{D} = \frac{6v}{S} \cdot \frac{1}{f} \quad (1)$$

где

$$v = g_M/\rho_M + g_S/\rho_S \quad (2)$$

При симметричной кривой распределения

$$f = (1 + 3\bar{\epsilon}^2/\bar{D}^2)/(1 + \bar{\epsilon}^2/\bar{D}^2)$$

где

$$\bar{\epsilon}^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\bar{D} - \bar{D}_i)^2$$

По данным, приведенным в [7], $f \approx 1,2$.

Начальную равновесную величину суммарной поверхности ($\bar{S}_0$) в присутствии только Э определяем по минимуму свободной энергии системы, выражая ее как функцию от величины поверхности раздела фаз.

$$G = G_0 + C_s \mu_s + S\sigma \quad (3)$$

Распределение эмульгатора между поверхностным слоем и гомогенной фазой выражаем уравнением Ленгмюра

$$C_s = \frac{aC_s v}{b + C_s v} \quad (4)$$

По материальному балансу

$$S_s C_s + v C_{sv} = C_n \quad (5)$$

$$C_{sv} = \frac{2bC_n}{aS_s + b \cdot v - C_s + \sqrt{(aS_s + bv - C_s)^2 + 4bvC_s}} \quad (6)$$

По условию гетерогенного равновесия

$$\mu_{sS} = \mu_{sv}; \quad \mu_s = \mu_{sv}$$

и, следовательно,

$$\mu_s = \mu_{sv}^0 + RT \ln C_{sv} \quad (7)$$

При минимуме свободной энергии по уравнению (3) имеем

$$C_s \frac{d\mu_s}{dS_s} + \sigma + S_s^0 \frac{d\sigma}{dS_s} + \frac{dG_0}{dS_s} = 0 \quad (8)$$

Совместное решение уравнений (6), (7) и (8) приводит к следующему выражению для действительного корня:

$$S_s^0 = [C_s (1 - \sqrt{a^2 q^2 - 4bv/C_s} - bv)]/a \quad (9)$$

где

$$q = \frac{RT}{\left(\sigma + S_s^0 \frac{d\sigma}{dS_s} + \frac{dG_0}{dS_s} \right)}$$

В предлагаемом решении задачи допускается постоянство q в пределах указанного минимума.

Распределение полимерных молекул между поверхностью и объемом частиц обусловлено молекулярной массой, которая определяет гидрофильно-гидрофобный баланс. При данном приближении принимаем,

что на поверхности частиц будут располагаться молекулы со степенью полимеризации менее определенной величины (N_1). Дополнительная поверхность, образуемая ими

$$S_n^0 = a_{N_1} \gamma M^0 s_n^0 \quad (10)$$

Замещая

$$M^0 \gamma = \bar{W}_n t \quad \text{и} \quad a_{N_1} \bar{W}_n s_n^0 = L$$

получаем

$$S_n^0 = L t \quad (11)$$

a_{N_1} — доля мономерных звеньев, находящихся в виде молекул со степенью полимеризации ниже N_1 . Используя выражение для доли молекул со степенью полимеризации N [6] в полимере образующегося в какой-то гомогенной фазе i

$$P_N = (1 - \beta)^2 N \beta^{N-1} \quad (12)$$

находим, что

$$a_{N_1(i)} = \frac{\sum_1^{N_1} N P_{N(i)}}{\sum_1 P_{N(i)} N}$$

$$a_{N_1(i)} = 1 - \frac{\beta_i^{N_1-1}}{2} [(N_1 + 1) N_1 (1 - \beta_i)^2 + 2(N_1 + 1)(1 - \beta_i) \beta_i + 2\beta_i^2] \quad (13)$$

Для расчета β_i , вероятности продолжения цепи, используем ее зависимость от $\bar{N}_i$ (средняя степень полимеризации).

$$\bar{N}_i = \frac{\left(\sum_1^{\infty} N P_{N(i)} \right)}{\sum_1^{\infty} P_{N(i)}}; \quad \bar{N}_i = 2/(1 - \beta_i)$$

и

$$\beta_i = (\bar{N}_i - 2)/\bar{N}_i \quad (14)$$

Для всего полимера образующиеся в частицах в 1 л водной фазы

$$a_{N_1} = \frac{\bar{W}_x a_{N_1(x)} + \bar{W}_y a_{N_1(y)} + \bar{W}_n a_{N_1(n)}}{\bar{W}} \gamma M^0 \quad (15)$$

Равновесная величина суммарной поверхности частиц определяется уравнением

$$S_p = S_p^0 + L t \quad (16)$$

Скорость роста поверхности частиц эмульгированием принимаем пропорциональной разности равновесной и фактической поверхности.

$$\frac{dS}{dt} = k_s (S_p - S)$$

$$\frac{dS}{dt} = k_s (S_p^0 + Lt - S) \quad (17)$$

Величину достигнутой суммарной поверхности частиц при прекращении процесса эмульгирования с достижением критической степени конверсии получаем интегрированием уравнения (17)

$$S_{t_2} = \left[\int_0^{t_1} dS \right]_{L=0} + \int_0^{t_2} dS \quad (18)$$

где t_1 —продолжительность диспергирования до начала полимеризации, t_2 —продолжительность диспергирования после начала полимеризации

$$t_2 = \tau_2 M^0 / \bar{W}_n \quad (19)$$

τ_2 —эффективная степень конверсии, при которой прекращается диспергирование.

В результате имеем:

$$S_{t_2} = f S_p^0 (1 - e^{-k_s t_1} \cdot e^{-k_s t_2}) + f S_p^0 \tau_2 M^0 a_{N_1} \left(1 - \frac{1 - e^{-k_s \tau_2 M^0 / \bar{W}_n}}{\frac{k_s \tau_2 M^0}{\bar{W}_n}} \right) \quad (20)$$

Зависимость $\bar{W}_n$ и $\bar{M}$ от концентраций $[\Theta]$ и $[И]$ и степени конверсии для начального периода полимеризации выражаем уравнениями, в основе которых лежит механизм, предложенный в работе [3]. Согласно [3] реакции полимеризации (роста, обрыва и т. д.) происходят в трех зонах: в слоях, образуемых молекулами эмульгатора на поверхности полимерно-мономерных частиц; в слоях, образуемых уже готовыми молекулами полимера; в некоторой степени в водной фазе. Свободные радикалы, рождающиеся в водной фазе, после некоторого роста поступают в эмульгаторный слой, откуда часть их—в полимерный слой. Мономер двигается в обратную сторону с ядра частицы. При выводе ниже приведенных уравнений учитывалось также образование полимерных молекул в водной фазе и разложение пероксида без взаимодействия с амином.

Рассматривая три гомогенные зоны—водную, эмульгаторную и полимерную—по условию стационарности относительно свободных радикалов имеем:

$$k_n C_p (k'_n / k_n + C_A) - s_s a_{жз} (\beta_{жз} R_{жз} - R_s) - 2k_{жз} R_{жз}^2 = 0 \quad (21)$$

$$s_s a_{жз} (\beta_{жз} R_{жз} - R_s) - s_s a_{пз} (\beta_{пз} R_{пз} - R_n) - 2k_{пз} v_n R_{пз}^2 = 0 \quad (22)$$

$$s_s a_{пз} (\beta_{пз} R_{пз} - R_n) - 2k_{пз} v_n R_{пз}^2 = 0 \quad (23)$$

Решение последних уравнений относительно $R_{\text{ж}}$, R_s и R_0 численными методами удобно осуществить, исходя из следующих уравнений:

$$R_0 = (1 - b_0) \beta_{0s} R_s \quad (24)$$

$$R_s = (1 - a_0) \beta_{sj} R_{\text{ж}} \quad (25)$$

$$R_{\text{ж}} = \frac{2k_n C_p (k'_n/k_n + C_A)}{s_s^0 a_{sj} \beta_{sj} a_0 C_s J} \quad (26)$$

где

$$J = 1 + \sqrt{1 + \frac{B_1 (C_A + k'_n/k_n)}{a_0^2 C_s^2}} \quad (27)$$

$$a_0 = 1 - \frac{2}{1 + B_3 b_0 + \sqrt{(1 + B_3 b_0)^2 + \frac{B_2 (k'_n/k_n + C_A)}{a_0 C_s J}}} \quad (28)$$

$$b_0 = 1 - \frac{2}{1 + \sqrt{1 + B_4 \frac{(1 - a_0) \gamma (k'_n/k_n + C_A)}{a_0 C_s^2 J}}} \quad (29)$$

В первом приближении суммарная поверхность частиц принимается пропорциональной концентрации $[\Theta]$ ($s_s = C_s s_s^0$).

Для данных значений констант $B_1 - B_4$ и k'_n/k_n численным способом рассчитываются a_0 и b_0 (действительные корни).

Скорость полимеризации для данной зоны выражается уравнением

$$W_{n(i)} = k_{p(i)} v_i R_i M_i$$

Предполагая, что между частицами и водной фазой имеется существенный градиент концентрации мономера, рассчитываем по условию стационарности потока мономера.

$$(M_{\text{ж}}^0 - M_{\text{ж}}) d_{\text{жж}} s = k_{p\text{ж}} R_{\text{ж}} M_{\text{ж}} \quad (30)$$

Принимая $M_{\text{ж}}^0 = M$, $s = s_s^0 C_s$ и используя уравнение (24), получаем

$$M_{\text{ж}} = M / [1 + B_0 (k'_n/k_n + C_A) / C_s^2 a_0 J] \quad (31)$$

$$W_{\text{пж}} = \frac{B_5}{1 + B_5 \frac{(k'_n/k_n + C_A)}{C_s^2 a_0 J}} \cdot \frac{k'_n/k_n + C_A}{C_s a_0 J} \quad (32)$$

$$W_{\text{пс}} = B_7 Z C_s (1 - a_0) (k'_n/k_n - C_A) / C_s a_0 J \quad (33)$$

$$W_{\text{пн}} = B_8 (1 - a_0) (1 - b_0) \gamma (k'_n/k_n + C_A) / C_s a_0 J \quad (34)$$

$$W_{\text{п}} = W_{\text{пж}} + W_{\text{пс}} + W_{\text{пн}} \quad (35)$$

Скорость квадратичного обрыва выражается уравнением

$$W_{0(1)} = k_{0(1)} v_1 R_1^2$$

$$W_{0ж} = B_9 \left(\frac{k'_n/k_n + C_A}{C_9 a_0 J} \right) \quad (36)$$

$$W_{0з} = B_{10} Z C_9 (1 - a_0^2) \left(\frac{k'_n/k_n + C_A}{C_9 a_0 J} \right) \quad (37)$$

$$W_{0п} = B_{11} \gamma (1 - a_0)^2 (1 - b_0)^2 \left(\frac{k'_n/k_n + C_A}{C_9 a_0 J} \right)^2 \quad (38)$$

$$W_0 = W_{0з} + W_{0ж} + W_{0п} \quad (39)$$

Средние степени полимеризации полимера, образующегося в каждой зоне до данной степени конверсии (γ), рассчитывались по среднеарифметическим значениям скоростей роста и обрыва

$$\bar{N}_i = \bar{W}_n(i) / \bar{W}_{0(i)}$$

а средняя степень полимеризации всего полимера рассчитывалась уравнением

$$\bar{N} = \bar{W}_n / \bar{W}_0 \quad (40)$$

Наивероятные значения $B_0 - B_8$ были определены с использованием экспериментальных данных по скорости полимеризации, а $B_9 - B_{11}$ — по данным о средней степени полимеризации, приведенным в [3], путем нахождения их значений, соответствующих минимуму среднеквадратичного отклонения между экспериментальными и расчетными величинами. В обоих случаях последняя составляет менее 5%. Таким же образом были определены постоянные уравнений (9) и (20) для расчета $\bar{D}$ по уравнению (1). Среднеквадратичное отклонение по $\bar{D}$ составляет 51 Å, что соответствует дисперсии порядка 5%.

Возможность количественного описания рассматриваемых закономерностей (данные таблицы и соответствующей кривой) наряду с качественными наблюдениями о наличии диспергирования на ранней стадии полимеризации и проявлении эмульгирующей способности молекул полимера [5] можно считать достаточно обоснованным предлагаемый механизм образования частиц, по крайней мере, для эмульсионной полимеризации метилметакрилата.

О б о з н а ч е н и я

$$B_0 = k'_n/k_n, \quad B_1 = 8k_{ож} k_{нж} C_p / (s_0^0 a_{жз} \beta_{нж})^2, \quad B_2 = 16k_{нж} C_p k_{оз} v_0^0 / (s_0^0 a_{жз})^2,$$

$$B_3 = a_{зп} \beta_{пз} / a_{жз}, \quad B_4 = 16k_{оп} v_0^0 M^0 \beta_{пз} k_{нж} C_p / s_0^0 a_{зп} a_{жз},$$

$$B_5 = 2k_{рж} k_{нж} C_p M Q_{жз} / s_0^0 a_{жз} \beta_{жз}, \quad B_6 = 2k_{рж} k_{нж} C_p / a_m a_{жз} \beta_{жз} s_0^0,$$

$$B_7 = 2k_{рз} k_{нж} C_p v_0^0 M Z / s_0^0 a_{жз}, \quad B_8 = 2k_{рп} k_{нж} C_p M^0 v_0^0 M \beta_{пз} / s_0^0 a_{жз},$$

$$B_9 = k_{o\kappa} (2k_{\pi\kappa} C_p / s_2^0 a_{\pi\kappa} \beta_{\pi\kappa})^2, \quad B_{10} = k_{o\pi} v_{\pi}^0 Z (k_{\pi\kappa} C_p / s_2^0 a_{\pi\kappa})^2,$$

$$B_{11} = k_{o\pi} v_{\pi}^0 M^0 (2k_{\pi\kappa} \beta_{\pi\kappa} C_p / s_2^0 a_{\pi\kappa})^2.$$

C_A , C_p , C_3 — концентрации амина, пероксида и эмульгатора по водной фазе; $k_{o\jmath}$, $k_{p\jmath}$ — константы скоростей обрыва и роста в зоне $\jmath$; $W_{o\jmath}$, $W_{p\jmath}$ — скорости обрыва и роста в зоне $\jmath$; $a_{\jmath\jmath}$ — коэффициент массопередачи свободных радикалов между зонами $\jmath$ и $\jmath$; a_{π} — коэффициент массопередачи мономера между слоем эмульгатора и водной фазой; $\beta_{\jmath\jmath}$ — коэффициент равновесного распределения радикалов между зонами $\jmath$ и $\jmath$; R_i — концентрация свободных радикалов в зоне i ; i, j — обозначают: при ж — водную фазу, э — слой эмульгатора и п — слой полимера; v_{π}^0 , v_{π}^0 — кинетически активные объемы, образуемые в слое эмульгатора, относящиеся к одному атому цепи Э и в слое полимера, относящиеся к одному звену молекулы полимера; s_2^0 — поверхность, образуемая одной молекулой Э; M — концентрация мономера в слоях Э и п; M_{κ} , M_{κ}^0 — концентрация мономера в основном объеме водной фазы и у поверхности раздела со слоем Э; M^0 — исходное количество мономера (моль/л водн. фазы); Z — число атомов в цепи молекулы эмульгатора; G , G_0 — изобарно-изотермические потенциалы всей эмульсии и без эмульгатора; C_{π} , $C_{\pi\pi}$ — концентрации Э на поверхности и в водной фазе; a , b — постоянные уравнения Ленгмюра (4); $\mu_{\pi\pi}$, $\mu_{\pi\pi}$, μ_{π} — химический потенциал Э на поверхности, в водной фазе и во всей системе; σ — поверхностное натяжение на поверхности частиц; S_{π} — суммарная поверхность частиц (при эмульгировании только э), а s_{π}^0 — при равновесии; S_{π}^0 — часть поверхности частиц, образуемая полимером, s_{π}^0 одним звеном молекулы полимера; k_{π} — константа скорости диспергирования; γ_2 — эффективная степень конверсии, при которой прекращается диспергирование; N_1 — максимальная степень полимеризации молекул полимера, при которой проявляется эмульгирующее свойство.

$B_1 = 0,04123$, $B_2 = 1,924$, $B_3 = 0,4543$, $B_4 = 1,79$ моль/л, $B_5 = 7,085 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, $B_6 = 0,1017$ моль/л, $B_7 = 3,193 \cdot 10^{-4}$ л⁻¹·с⁻¹, $B_8 = 0,01352$ моль/л·с, $B_9 = 2,2 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с, $B_{10} = 9,656 \cdot 10^{-9}$ л⁻¹·с⁻¹, $B_{11} = 5,022 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, $k_{\pi}/k_{\pi} = 4,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $N_1 = 35740$, $fs_{\pi}^0 = 0,0126$ дм²/моль, $\gamma_2 = 0,0726$, $k_{\pi} = 0,0126$, $t_1 = 210$ с, $b = 3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $qa = 0,518$, $a/f = 13,29$ моль/дм².

ՊՈԼԻՄԵՐ-ՄՈՆՈՄԵՐԱՅԻՆ ՄԱՍԻԿԵՐԻ ԴՈՅԱՅՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԻԼՄԵՏԱԿԵՐԻԱՏԻ
ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ս. Հ. ԽԱԶԱՋՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՍԼԱՅԱՆ Լ. Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՏԱՆ

Ուսումնասիրված է պոլիմեր-մոնոմերային մասնիկների միջին տրամագծերի կախվածությունը էմպզատորի և հարուցիչի կոնցենտրացիաներից

մեթիլմետակրիլատի էմուլսիոն պոլիմերման ժամանակ, օգտագործելով օքսիէթիլենային հեքսադեկանոլ ոչ իոնոգեն էմուլգատոր և տրիէթանոլամին-կալիումի պերսուլֆատ համակարգը:

Պարզված է, որ պոլիմերման սկզբնական շրջանում միջին փոխարկման որոշակի աստիճանում մասնիկները տրոհվում են էմուլգացնող բաղադրիչների կոնցենտրացիայի մեծացման դեպքում:

Ցույց է տրված, որ հետազոտվող (նկատված) օրինաչափությունները քանակապես արտահայտվում են մեխանիկմը արտացոլող հավասարումներով, համաձայն որոնց պոլիմեր-մոնոմերային մասնիկները ենթարկվում են տրոհում առաջացնող պոլիմեր-մոլեկուլների էմուլգացնող ներգործության ազդեցությանը մինչև փոխարկման սահմանային աստիճանի հասնելը, որի դեպքում ստացվում է բավական բարձր հետագա տրոհումը բացառող մածուցիկություն:

A STUDY OF THE POLYMER-MONOMER PARTICLE FORMATION MECHANISM DURING THE EMULSION POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

S. O. NALCHAJIAN, A. S. ASLANIAN and N. M. BEYLERIAN

The dependence of the mean polymer-monomer particle diameters upon the concentrations of the nonionic emulsifier and initiator has been studied.

It has been assumed that in the case of an increase in the emulsifier concentration a further dispersion in the system occurs only in the earlier polymerization stage when the particles possess a high fluidity.

An equation has been derived explaining quantitatively the dispersion of the system under the action of polymer molecule formation until a value of viscosity has been reached in which case further dispersion ceases.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, Г. Д. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 644 (1972).
2. Р. Э. Нейман, В. Н. Вережников, А. П. Кирдеева, О. Г. Киселева, И. Н. Лебедева, О. А. Лященко, Практикум по коллоидной химии, Изд. «Высшая школа», М., 1972, стр. 46.
3. А. С. Асланян, С. О. Налчаджян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 23, 103 (1980).
4. В. И. Елисеєва, Полимерные дисперсии, Изд. «Химия», М., 1980, стр. 81.
5. R. A. Cox, X. C. Wilkinson, J. M. Creasey, J. of polymer Sci. Polymer. Chem. Ed., 15, 2311 (1977).
6. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 21.
7. И. А. Грицкова, Докт. дисс., МИТХТ, М., 1979.