

Синтез полистирольных суспензий в условиях получения эмульгатора на границе раздела фаз

¹Адиканова Д.Б.*, ¹Елигибаева Г.Ж.,
¹Шайхутдинов Е.М., ²Грицкова И.А.

¹Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан

²Московский университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
*E-mail: adikanova@bk.ru

Исследована эмульсионная полимеризация стирола с применением в качестве эмульгатора солей стеариновой и лауриновой кислот с катионами различных металлов (K^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+}). Эмульгатор вводился в двух вариантах: с использованием готовых солей, введенных в водную фазу (1) или солей, образующихся на границе раздела фаз мономер/вода, в момент полимеризации (2). Второй способ введения эмульгатора оказался более результативным. В этом случае наблюдается более существенное снижение межфазного натяжения, что способствует интенсивному микроэмульгированию мономера. Изучена кинетика полимеризации методом дилатометрии. Сталагмометрическим методом измерено межфазное натяжение на границе раздела фаз мономер/вода. Определены размеры частиц полимерных суспензий методом электрофоретического светорассеяния. Показано, что полистирольные суспензии с узким распределением частиц по размерам и диаметром 0,2 мкм можно получить с использованием в качестве эмульгатора 0,5 % стеарата лития, в условиях его синтеза на границе раздела фаз, при объемном соотношении мономер/водная фаза, равном 1:10, концентрация инициатора – 1%. Монодисперсные гранулы полистирольной суспензии с величиной диаметра 0,2 мкм весьма перспективны в качестве носителей белковой клетки, при создании диагностических тест-систем на различные заболевания.

Ключевые слова: полимерные суспензии; узкое распределение частиц по размерам; граница раздела фаз; эмульгатор.

Эмульгаторды фазалардың бөліну жерінің шекарасында алу шартындағы полистирол суспензиясының синтезі

¹Адиканова Д.Б.*, ¹Елигибаева Г.Ж.,
¹Шайхутдинов Е.М., ²Грицкова И.А.

¹Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы қ., Қазақстан

²М.В. Ломоносов атындағы Мәскеу нәзік химиялық технологиялар университеті, Мәскеу қ., Ресей
*E-mail: adikanova@bk.ru

Эмульгатор ретінде стеарин және лаурин қышқылдарының әр түрлі металл катиондарымен (K^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+}) тұздары алынған стиролдың эмульсиялық полимеризациясы зерттелген.

Эмульгатор екі түрлі әдіспен енгізілген: дайын тұздарды қолдану арқылы, оларды су фазасына енгізген (1) және полимерлеу кезінде, тұзды фазалардың бөліну жерінің шекарасында синтездеген.

Эмульгаторды екінші әдіспен енгізу біріншіге қарағанда нәтижелі болды. Бұл жағдайда фаза аралық керілудің төмендеуі өте жақсы байқалады, ол мономердің қарқынды түрде микро бөлшектер түзіп бөлуіне әкеледі.

Дилатометрлік әдіспен полимерлену кинетикасы зерттелген. Сталагмометриялық әдіспен мономер/су фаза аралық керілуі өлшенген. Электрофореттік жарық шашырату әдісімен полимер суспензиялары бөлшектерінің өлшемдері анықталған.

Бөлшектердің мөлшері бойынша таралуы жіңішке және диаметрі 0,2 мкм болатын полистирол суспензиясын фазалардың бөліну жерінің шекарасында синтезделген литий стеаратының 0,5% қатысында, мономер/су фазаларының көлемдік қатынасы 1:10, инициатор концентрациясы 1% болған жағдайда алынатыны көрсетілген.

Диаметрі 0,2 мкм болатын полистирол суспензиясының монодисперстік грануларын ақуызды клеткаларды тасымалдаушы ретінде, әр түрлі ауруларды анықтайтын диагностикалық тест-жүйелерді жасағанда қолдануға болады.

Түйін сөздер: полимер суспензиялары; бөлшектердің мөлшері бойынша таралуы жіңішке; фазалардың бөліну жерінің шекарасы; эмульгатор.

Synthesis of polystyrene suspensions in the conditions for obtaining an emulsifier at the interface

¹Adikanova D.B.*, ¹Yeligbayeva G.Zh.,
¹Shaikhutdinov E.M., ²Gritskova I.A.

¹K.I. Satpaev Kazakh National Technical University, Almaty, Kazakhstan

²M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia
*E-mail: adikanova@bk.ru

Emulsion polymerization of styrene was investigated using salts of stearic and lauric acids with cations of different metals (K^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+}) as emulsifiers. Emulsifier was injected in two ways: using prepared salts introduced into the aqueous phase (1) or salts formed at the monomer/water phase boundary at the moment of polymerization (2). The second method of the emulsifier introduction proved to be more effective. In this case, there was a significant reduction in the interfacial tension promoting the intense microemulsification of a monomer. The kinetics of the polymerization was studied by the method of dilatometry. Interfacial tension at the monomer/water phase boundary was measured by stalagmometric method. Sizes of the particles of polymer suspensions were determined by electrophoretic light scattering.

It has been shown that the polystyrene suspension having a narrow particle size distribution and a diameter of 0.2 microns can be obtained using 0.5% of lithium stearate as an emulsifier in the conditions of its synthesis at the phase boundary, with a volume ratio of the monomer/aqueous phase 1:10 and the concentration of the initiator 1%. Monodispersed granules of polystyrene suspensions with a diameter of 0.2 micron are highly promising as carriers of protein cell to create diagnostic kits for various diseases.

Keywords: polymer suspensions; narrow particle size distribution; interface; emulsifier.



УДК 541.64

<http://dx.doi.org/10.15328/cb630>

Синтез полистирольных суспензий в условиях получения эмульгатора на границе раздела фаз

¹Адиканова Д.Б.*, ¹Елигбаева Г.Ж., ¹Шайхутдинов Е.М., ²Грицкова И.А.

¹Казакхский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева,
г. Алматы, Казакхстан

²Московский университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
г. Москва, Россия

*E-mail: adikanova@bk.ru

1. Введение

Развитие новых областей биотехнологии и медицины выдвигают в число первоочередных задач разработку новых высокоточных методов анализа биологических макромолекул в жидких средах животных организмов (в крови, лимфе, слюне и т.д.). Все шире входит в повседневную практику клинико-диагностических лабораторий экспресс-диагностика с применением метода микроскопии. Для визуализации клеток биоматериала их адсорбируют на поверхности более крупных (чем клетки) частиц, например, на полимерных микросферах, образующихся в процессах эмульсионной полимеризации винильных мономеров [1].

При этом полимерные микросферы должны соответствовать определенным требованиям: быть монодисперсными, иметь определенный диаметр, обладать устойчивостью к электролитам в широком интервале рН, и, наконец, полимерные микросферы должны быть способны физически сорбировать или ковалентно присоединять биологические макромолекулы без значительного изменения их функциональной активности [1,2,3].

В данной работе рассмотрен один из способов синтеза таких полимерных микросфер, а именно полистирольных суспензий, отличающихся узким распределением полимерных частиц по размерам и диаметром, заданным в пределах 0,2-0,4 мкм. С этой целью нами исследованы условия эмульсионной полимеризации

стирола с использованием в качестве эмульгатора солей высших алифатических карбоновых кислот с гидроксидами различных металлов.

Соли высших карбоновых кислот либо вводили в готовом виде в водную фазу, либо получали их за счет реакции нейтрализации непосредственно в процессе эмульсионной полимеризации, вводя кислоту в фазу мономера, а гидроокись металла – в водную фазу.

2. Эксперимент

Стирол – технический продукт, очищали от стабилизатора 5%-ным водным раствором едкого натра, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме. Использовали фракцию, кипящую при $t = 41^\circ\text{C}$ (10 мм.рт.ст.) $d_4^{20} = 0,906 \text{ г/см}^3$, $n_d^{20} = 1,5450$.

Персульфат калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) – применяли без дополнительной очистки с содержанием основного вещества 99,9%.

Кислоты жирного ряда – стеариновая, лауриновая, применяли марки «ХЧ».

Гидроксиды калия, лития, бария, кальция, цинка использовали марки «ЧДА» без дополнительной очистки.

2.1 Методы исследования

Устойчивость эмульсий изучали в поле центробежных сил по методике, описанной в работе [4]. Размеры частиц полимерных суспензий определяли

методом электрофоретического светорассеяния на анализаторе частиц ZetasizerNanoZS фирмы «Malvern» Великобритания. Этим методом измеряют диффузию частиц за счет броуновского движения и преобразуют ее в размер частиц и их распределение по размерам с помощью соотношения Стокса-Эйнштейна. Технология электрофоретического светорассеяния обеспечивает высочайшую чувствительность в сочетании с наибольшим динамическим диапазоном размеров и концентраций частиц.

Образование микроэмульсий изучали в градуированных пробирках объемом 10 мл в статических условиях (в отсутствие перемешивания) при осторожном насаивании органической фазы на водную фазу и введении ПАВ в мономерную фазу или в водную фазу, далее систему выдерживали в течение 1 суток и определяли толщину слоя микроэмульсии.

Измерение межфазного натяжения на границе раздела фаз проводили методом сталагмометрии [4].

Кинетику полимеризации изучали методом дилатометрии [4].

Молекулярную массу полимеров рассчитывали по уравнению Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta]=KM^\alpha,$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, которую определяли по методике [4];

K и α – константы для системы полимер-растворитель при определенной температуре.

3. Результаты и обсуждение

При синтезе полимерных суспензий осуществляются все три возможных механизма образования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) – из мицелл эмульгатора [5], из микрокапель мономера и по механизму гомогенной нуклеации [5-7]. При обычном способе получения эмульсии путем эмульгирования мономера водным раствором ПАВ и иницировании полимеризации образование ПМЧ происходит по всем трем механизмам, что приводит к образованию полимерных суспензий с широким распределением частиц по размерам [5,6].

Узкое распределение частиц по размерам в полимерных суспензиях можно получить при формировании полимерно-мономерных частиц только по одному механизму: из микрокапель мономера. Для этого предлагают проводить полимеризацию мономера при условии создания интенсивного массопереноса ПАВ из одной фазы в другую, что приводит к образованию высокой концентрации ПАВ на межфазной границе со стороны фазы, в которой ПАВ менее растворим, чаще всего со стороны мономерной фазы [5,6]. Значительное

понижение межфазного натяжения (до 1-5 мН/м) вследствие массопереноса ПАВ через границу раздела в фазу, в которой ПАВ хорошо растворим, и высокой температуры полимеризации приводит при иницировании полимеризации к образованию высокодисперсной эмульсии и формированию ПМЧ преимущественно из микрокапель мономера. При полной конверсии мономера образуется полимерная суспензия со значительно более узким распределением частиц по размерам, чем в полимерных суспензиях, синтезированных обычным способом. Эти условия и реализуются при добавлении ПАВ в ту фазу, в которой он менее растворим [5,6], и при синтезе ПАВ на границе раздела фаз [8].

Для синтеза полимерных суспензий с заданным диаметром частиц необходимо было изучить влияние основных параметров процесса на диаметр частиц и их распределение по размерам при эмульсионной полимеризации стирола в условиях синтеза ПАВ на границе раздела фаз. К этим параметрам относятся: объемное соотношение мономер/водная фаза, температура, природа инициатора и концентрация ПАВ. Обязательным условием синтеза полимерных суспензий была их устойчивость в процессе полимеризации, полная конверсия мономера, узкое распределение частиц по размерам и устойчивость в физиологическом растворе, в котором проводят иммунохимические исследования.

При проведении полимеризации в условиях синтеза ПАВ на границе раздела фаз исходную эмульсию обычно получают путем предварительного растворения длинноцепочечной карбоновой кислоты в мономерной, а щелочи – в водной фазе [8]. В этом случае получают высокодисперсную эмульсию мономера вследствие сильного понижения межфазного натяжения на границе раздела фаз в результате протекания реакции нейтрализации и образования соли. Образованный на границе раздела фаз эмульгатор распределяется согласно растворимости между мономерной и водной фазами, что приводит к интенсивному микроэмульгированию мономера. Следует подчеркнуть, что снижение межфазного натяжения происходит до значительно более низких значений, чем это наблюдается при адсорбции эмульгатора из водной фазы на поверхность капель при получении эмульсии эмульгированием мономера водным раствором этого же эмульгатора той же концентрации.

Это проиллюстрировано данными по изменению межфазного натяжения на границе раздела стирольный раствор стеариновой кислоты/водный раствор гидроксидов металлов (рисунк1) и объема микроэмульсии, образующейся на границе раздела фаз при синтезе этих солей (рисунк 2).



Рисунок 1 – Изменение межфазного натяжения на границе раздела фаз водный раствор гидроксида/стирольный раствор стearиновой кислоты: 1 – гидроксид калия; 2 – гидроксид лития; 3 – гидроксид бария; 4 – гидроксид кальция; 5 – гидроксид цинка. $T=20^\circ\text{C}$, $\tau=20\text{ с}$

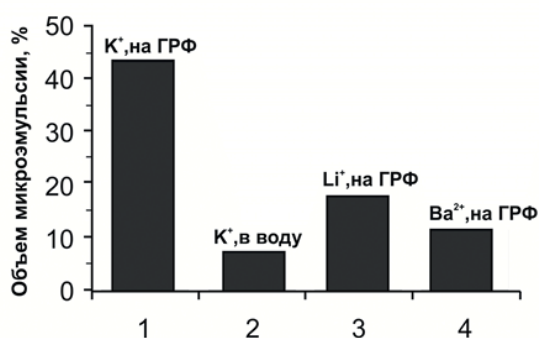


Рисунок 2 – Объем микроэмульсии стиролa при синтезе различных солей стearиновой кислоты на границе раздела фаз (ГРФ) и при адсорбции стearата калия из водной фазы

Видно, что в процессе синтеза калиевой соли стearиновой кислоты на границе раздела фаз $\sigma_{1,2}$ много ниже, чем при адсорбции из водной фазы олеата калия (15 мН/м). Микроэмульсия мономера при адсорбции калиевой соли стearиновой кислоты из водной фазы на границу раздела фаз не образуется, так как стearат калия практически нерастворим в стироле.

Для того чтобы найти условия полимеризации, при которых образование частиц происходило бы по одному механизму, из микрокапель мономера, был изучен состав эмульсий стиролa, полученных при синтезе растворимых в воде солей карбоновых кислот на границе раздела мономер/водная фаза. Эти исследования показали, что эмульсии содержат макрокапли мономера с диаметром $\sim 10\text{ мкм}$, микрокапли с диаметром $\sim 0,04\text{ мкм}$ и мицеллы ПАВ с размером $\sim 0,005\text{ мкм}$ при обычно используемой концентрации ПАВ $\sim 2-5\%$ масс. в расчете на мономерную фазу \sim в 100 раз

больше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Это означает, что исключить мицеллы из состава эмульсий возможно только при уменьшении концентрации ПАВ, синтезируемой на границе раздела фаз, в водной фазе, т.е. она должна быть ниже ККМ исследуемого ПАВ (т.е. $<0,5\%$ масс. в расчете на мономер).

В статических (без перемешивания) условиях было определено изменение концентрации лаурата и стearата калия в водной фазе при их синтезе на границе мономер/водная фаза. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Видно, что концентрация ПАВ в водной фазе \sim в 2 раза ниже концентрации ПАВ, рассчитанной из условия полной нейтрализации кислоты. Это означает, что часть ПАВ расходуется на стабилизацию микрокапель образующейся микроэмульсии. ККМ эмульгатора в водной фазе достигается только при концентрации кислоты в мономере выше $0,5\%$ масс. в расчете на стирол.

Были рассчитаны коллоидно-химические свойства стearата калия при добавлении его в водную фазу и при синтезе на границе раздела фаз. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Видно, что при синтезе стearата калия на границе раздела фаз заметно возрастает его поверхностная активность (G), увеличивается величина предельной адсорбции (Γ_{max}) и уменьшается площадь, занимаемая ПАВ на границе раздела фаз (S_{min}). Полученные результаты объясняются разными условиями формирования межфазного адсорбционного слоя на поверхности капель эмульсии. При синтезе ПАВ на границе раздела фаз межфазный слой вначале формируется из молекул стearиновой кислоты, и реакция нейтрализации протекает в поверхностном слое, содержащем ориентированные на границе раздела карбоксильные группы молекул кислоты. Таким образом, в формировании межфазного адсорбционного слоя капель эмульсии участвуют и молекулы кислоты, и молекулы соли, образующейся в результате протекания реакции нейтрализации.

При эмульгировании мономера водным раствором калиевой соли стearиновой кислоты межфазный слой на поверхности капель эмульсии формируется в результате адсорбции ПАВ из водной фазы.

Устойчивость эмульсии, полученной при синтезе ПАВ на границе раздела фаз, много выше, чем полученной эмульгированием мономера водным раствором стearата калия, что объясняется наличием в ней большого объема микроэмульсии.

Таким образом, для того чтобы исключить образование мицелл ПАВ в водной фазе и их участие в формировании ПМЧ, концентрация ПАВ в мономере не должна превышать 1% масс.

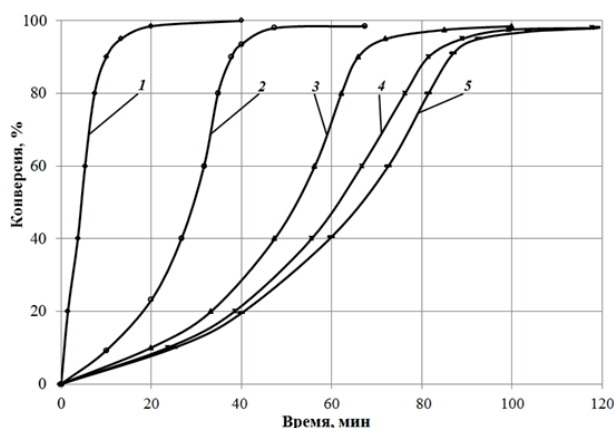


Рисунок 3 – Зависимость выхода полимера от времени полимеризации в условиях образования эмульгатора на границе раздела фаз. Температура полимеризации 70°C, объемное соотношение фаз мономер/вода 1:10, концентрация персульфата калия – 1 % масс. в расчете на мономер, концентрация эмульгатора – 0,5 % масс. в расчете на мономер. Эмульгаторы: 1 – стеарат калия; 2 – стеарат лития; 3 – стеарат бария; 4 – стеарат кальция; 5 – стеарат цинка

Такая невысокая концентрация ПАВ может быть недостаточной для стабилизации образующихся при иницировании полимеризации полимерно-мономерных частиц. В связи с этим были изучены влияние объемного соотношения мономер/водная фаза на устойчивость реакционной системы и кинетические закономерности полимеризации стирола при синтезе стеарата калия на границе раздела фаз.

Оказалось, что реакционная система устойчива (не образовывалась коагуляма) только при объемном

соотношении мономер/водная фаза, равном 1:10 соответственно, концентрации персульфата калия, равной 1 % масс. в расчете на стирол и концентрации ПАВ 0,5 % масс. в расчете на мономер. Кинетические кривые конверсия-время приведены на рисунке 3.

Видно, что при образовании калиевой соли стеариновой кислоты на границе раздела фаз полимеризация протекает без индукционного периода с высокой скоростью до практически полной конверсии мономера.

Таблица 1 – Изменение концентрации эмульгатора в водной фазе при синтезе его на границе стирол/водный раствор КОН

ПАВ	Общая концентрация ПАВ, которая образуется в результате полной нейтрализации кислоты	Концентрация ПАВ после синтеза в водной фазе
Лаурат калия ККМ 0,22%	0,15	0,08
	0,25	0,10
	0,50	0,20
	4,00	1,00
Стеарат калия ККМ 0,05%	0,15	0,02
	0,25	0,04
	0,50	0,12
	4,00	1,40

Таблица 2 – Коллоидно-химические свойства стеарата калия

Способ введения стеарата калия	$\Gamma_{\text{макс}} \cdot 10^6$, МОЛЬ*М ²	$S_{\text{мин}}$, НМ ²	G, МН*М ² /МОЛЬ
В водную фазу	3,6	0,45	30
Синтез на границе раздела фаз	8,4	0,22	67

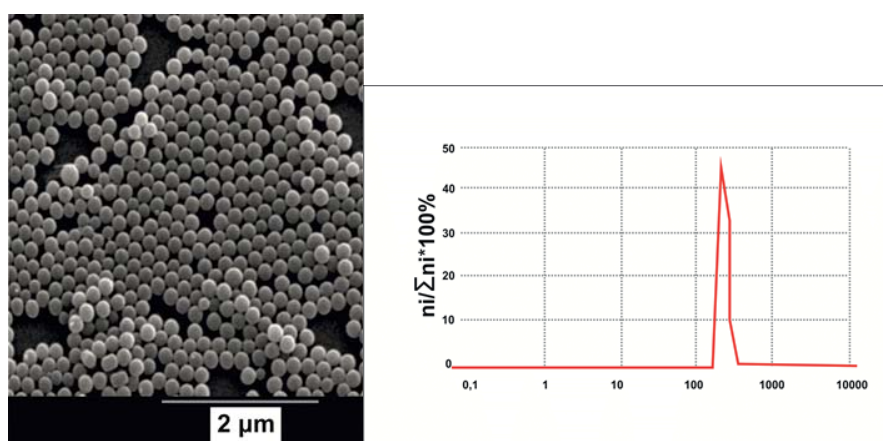


Рисунок 4 – Микрофотография и распределение полистирольных частиц по размерам, полученных при полимеризации стирола в условиях синтеза стеарата лития на границе раздела фаз

Устойчивость частиц суспензии обеспечивается формированием в межфазном слое не только структурно-механического барьера, но и электростатической стабилизации, о чем свидетельствует высокое значение ζ -потенциала частиц суспензии, который даже после четырехкратной очистки на ультрафильтрационной ячейке составляет ~ -50 мВ (таблица 3). Средний диаметр полимерных частиц был равен 0,093 мкм, их распределение по размерам было намного уже наблюдаемого при синтезе полимерных суспензий в присутствии стеарата калия при равных условиях. Полимерные суспензии сохраняли устойчивость при хранении в течение 3-х месяцев.

Иная ситуация реализуется в процессе полимеризации стирола при тех же условиях, но при образовании бариевых, кальциевых и цинковых солей карбоновых кислот той же концентрации на границе раздела фаз. Оказалось, что в этом случае средний диаметр частиц практически не зависит от природы катиона металла и составляет $\sim 0,8$ мкм.

Средний диаметр частиц, образующихся при полимеризации мономера в условиях синтеза солей стеариновой кислоты на границе раздела фаз, практически не зависит и от конверсии мономера, при

этом полимерные суспензии характеризуются узким распределением частиц по диаметрам. Это означает, что практически с момента образования полимерно-мономерных частиц на их поверхности формируется прочный межфазный слой, удерживающий частицы от коалесценции, и полимеризация протекает в дискретном объеме ПМЧ как в микрореакторах.

Полимерные суспензии с диаметром частиц $\sim 0,2$ мкм удалось синтезировать при полимеризации стирола в условиях синтеза литиевых солей стеариновой кислоты, которые характеризуются меньшей растворимостью в воде по сравнению с калиевыми солями стеариновой кислоты.

Полимеризацию проводили при концентрации стеарата лития, равной 0,5% масс. в расчете на водную фазу, объемном соотношении мономер/водная фаза, равном 1:10, концентрации персульфата калия, равной 1% масс. Микрофотография частиц полистирольной суспензии и их распределение по размерам приведены на рисунке 4.

Как видно из рисунка 4, в этих условиях получились преимущественно полистирольные гранулы с узким распределением частиц по размерам и диаметром 0,2 мкм.

Таблица 3 – Полимеризация стирола в условиях синтеза на границе раздела фаз солей стеариновой кислоты

ПАВ	$W_p \cdot 10^2$, моль \cdot л $^{-1}$ /с	$MM \cdot 10^{-5}$	d, мкм	ξ - потенциал, мВ
Стеарат калия	7,3	3,3	0,093	-50,0
Стеарат лития	6,3	4,9	0,200	-40,0
Стеарат бария	5,5	6,7	0,700	-29,5
Стеарат кальция	5,4	6,6	0,800	-25,7
Стеарат цинка	4,9	6,2	0,850	-23,2

4. Заключение

Приведенные выше результаты позволяют сделать вывод о том, что полистирольные суспензии с узким распределением частиц по размерам и диаметром гранул 0,2 мкм можно получить путем эмульсионной полимеризации стирола, в условиях синтеза эмульгатора – стеарата лития на границе раздела фаз.

Найдены оптимальные условия проведения реакции: соотношение мономер/водная фаза – 1:10, концентрация стеарата лития – 0,5%, концентрация инициатора – 1%, температура – 70°C.

Полученные полистирольные частицы перспективны в качестве адсорбентов-носителей различных биологандов, для их визуализации и последующих экспресс-анализов методом оптической микроскопии.

Благодарности

Работа выполнена в соответствии с планом бюджетных затрат КазНТУ им. К.И. Сатпаева на проведение научных исследований.

Список литературы

- 1 Грицкова И.А., Прокопов Н.И., Чалых А.Е., Черкасов В.Р. Синтез монодисперсных функциональных полимерных микросфер для иммунохимических исследований // Успехи химии. – 1996. – Т.65, №2. – С.178-192.
- 2 Крашенинникова И.Г., Грицкова И.А., Папков В.С. Полистирольные суспензии в качестве биологандов // Пластмассы. – 2007. – №5. – С.16-18.
- 3 Волкова Е.В., Грицкова И.А., Гусев С.А., Лукашевич А.Д., Гусев С.А., Левшенко Е.Н., Злыднева Л.А., Сочилина К.О. Разработка полистирольных микросфер для иммунофлуоресцентного анализа // Биотехнология. – 2012. – №4. – С.74-77.
- 4 Практикум по коллоидной химии / под ред. Куличихина В.Г. – М.: Вузовский учебник, 2012. – 288с.
- 5 Грицкова И.А., Хаддаж М., Литвиненко Г.И. Теоретическое исследование эмульсионной полимеризации стирола. Влияние исходной дисперсности системы на скорость полимеризации и распределение полимерно-мономерных частиц по размерам // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2011. – Т.53, №4. – С.642-656.
- 6 Грицкова И.А., Хаддаж М., Литвиненко Г.И. Теоретическое исследование эмульсионной полимеризации стирола. Влияние исходной дисперсности системы на молекулярно-массовое распределение полистирола // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2011. – Т.53, №5. – С.808-816.
- 7 Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И., Лебедев А.И. Эмульсионная полимеризация и её применение в промышленности. – М.: Химия, 1976. – 239с.
- 8 Грицкова И.А., Прокопов Н.И. Особенности гетерофазной полимеризации стирола при образовании поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз // Успехи химии. – 2001. – Т.70, №9. – С.890-901.

References

- 1 Gritskova IA, Prokopov NI, Chalih AE, Cherkasov VR (1996) Russ Chem Rev 2:178-192. (In Russian)
- 2 Krasheninnikova IG, Gritskova IA, Papkov VS (2007) Plastics [Plastmassy] 5:16-18. (In Russian)
- 3 Volkova EV, Gritskova IA, Gusev SA, Lukashevich AD, Levshenko EN, Zlidneva LA, Sochilina KO (2012) Russ J Biotechnol 4:74-77. (In Russian)
- 4 Kulichikhin VG (2012) Workshop on colloidal chemistry [Praktikum po kolloidnoi himii]. University textbook, Moscow, Russia. ISBN 978-5-9558-0217-6. (In Russian)
- 5 Gritskova IA, Haddazh M, Litvinenko GI (2011) Polymer Sci Ser B+ 53:209-222. <http://dx.doi.org/10.1134/S156009041104004X>
- 6 Gritskova IA, Haddazh M, Litvinenko GI (2011) Polym Sci Ser B+ 53:283-291. <http://dx.doi.org/10.1134/S1560090411050058>
- 7 Eliseeva VI, Ivanchev SS, Kuchanov SI, Lebedev AI (1976) Emulsion polymerization and its application in the industry [Emulsionnaya polimerizatsiya i ee primeneniye v promyshlennosti]. Chemistry, Moscow, Russia. (In Russian)
- 8 Gritskova IA, Prokopov NI (2001) Russ Chem Rev 9:890-901. (In Russian)