

DOROTA WILSON-POLIT^{*)}, ANDRZEJ ORZECZOWSKI^{*)},
IRENA GRZYWA-NIKSIŃSKA^{*)},
EDWARD GRZYWA^{*)}, VIKTORIA IZMAILOVA^{**)}, ARNOS
OGANESYAN^{***)}, INESSA GRITSKOVA^{****)}

Homo- i kopolimeryzacja styrenu, inicjowana nadsiarczanem potasu bez użycia emulgatora, przebiegająca w warunkach statycznych

CZ. I. HOMOPOLIMERYZACJA STYRENU

STATIC-CONDITION NO-EMULSIFIER POTASSIUM PERSULFATE-INITIATED HOMO AND COPOLYMERIZATIONS OF STYRENE. PART I. HOMOPOLYMERIZATION OF STYRENE

Summary — A mechanism is suggested for homopolymerization of styrene, which is based on interfacial tension ($\sigma_{1,2}$), ζ -potential, and product particle size distribution measurements. The homopolymerization was carried out in the water phase at 60°C or 80°C under static conditions (no stirring) with no emulsifier used; it was initiated with $K_2S_2O_8$. At the first stage, initiation of polymerization in the water phase yields surface active oligomeric radicals part of which, soluble in monomer, are transferred from the water to the monomer phase, according with their solubility. Polymerization continues at the interfacial layer. As a result of this transformation and initiation of polymerization the $\sigma_{1,2}$ tension becomes very low and the monomer gets crushed. Polymer—monomer particles are formed from the monomer drops. In the process of obtaining polymers in the polymer—monomer particles, the density of which is lower than that of monomer and the particles are detached from the interfacial boundary and are passing into the water phase which becomes turbid. At the initial stage of polymerization, the polymer—monomer particles formed from monomer microdrops vary in size (Figs. 7, 8) because the stability factors (ζ -potential-controlled electrostatic factor and structural-mechanical factors) are forming in time at the interfacial adsorption layer of polymer—monomer particles. This mechanism is inconsistent with the Fitch *et al.* theory of homogeneous nucleation of particles. Presumably the low $\sigma_{1,2}$ -value conditioned by processes occurring at the interfacial boundary in the systems investigated is the reason for particulation of the monomer phase and formation of microdrops which are the major source for the formation of polymer—monomer particles.

Key words: polymerization of styrene, interfacial layer, suspension stabilizing factors, ζ -potential, interfacial tension.

Polimeryzacja heterofazowa (emulsyjna i suspensyjna) znajduje zastosowanie w syntezie polimerowych suspensji, które są powszechnie używane w biotechnologii i medycynie.

Właściwości i obszar zastosowania polimerowych suspensji w znacznym stopniu warunkuje ich stabilność,

*) Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

**) Moskiewski Narodowy Uniwersytet im. M. V. Lomonosova

***) Instytut Chemii Organicznej Armeńskiej Akademii Nauk

****) Moskiewska Państwowa Akademia Lekkiej Technologii Chemicznej

wymiary i charakter rozkładu wymiarów cząstek a także zawartość grup funkcyjnych oraz ich rozmieszczenie pomiędzy powierzchnią a wnętrzem cząstek. Te właściwości suspensji polimerowych zależą przede wszystkim od mechanizmu tworzenia cząstek i formowania w ich międzyfazowej warstwie adsorpcyjnej (MWA) czynników wpływających na ich stabilność.

Dotychczas nie istnieje jednoznaczny pogląd na temat tworzenia się cząstek polimerowo-monomerowych (CzPM), a jedyną jakościową teorię polimeryzacji emulsyjnej, przedstawioną ponad 50 lat temu [1—5], można odnieść tylko do polimeryzacji styrenu inicjowanej roz-

puszczalnym w wodzie inicjatorem — nadsiarczanem potasu, w obecności emulgatora anionowego (alkilosiarcznanu sodu $C_{17}H_{35}SO_3Na$) nierozpuszczalnego w styrenie [1—4].

Z postępu badań w dziedzinie polimeryzacji heterofazowej wynikało, że skład wyjściowej emulsji jest bardziej złożony, niż przewidywała to teoria Harkinsa — Jurzenki [1, 4]. Mianowicie, skład ten obejmuje micle emulgatora oraz mikrokropelki i makrokrople monomeru, których wzajemne udziały mogą znacznie zmieniać się w zależności od sposobu otrzymywania emulsji [5—9]. Pojawienie się mikrokropelek monomeru w emulsji zależy od zmniejszenia napięcia międzyfazowego $\sigma_{1,2}$ podczas przeniesienia (zgodnie z ich rozpuszczalnością) rozpuszczalnych w monomerze lub w wodzie składników polimeryzującego układu przez granicę rozdziału faz oraz od przebiegu mikroemulgowania monomeru [10, 11].

Zazwyczaj etapy otrzymywania emulsji i inicjowania polimeryzacji monomeru przebiegają jednocześnie. Reakcja polimeryzacji jest egzotermiczna, a wydzielające się ciepło ulega przemianom w energię powierzchniową, co z kolei także prowadzi do zmniejszenia wartości $\sigma_{1,2}$. W taki oto sposób na powierzchni międzyfazowej występuje turbulencja (mechaniczna niestabilność) powodująca intensywne rozdrabnianie monomeru, prowadzące do powstawania mikrokropelek. Te ostatnie, tak jak micle emulgatora, wychwytyując rodnik z wodnej fazy przeobrażają się w CzPM.

W literaturze rozpatruje się jeszcze jeden możliwy mechanizm tworzenia CzPM w trakcie polimeryzacji inicjowanej rozpuszczalnymi w wodzie inicjatorami. Jest to mechanizm homogenicznej nukleacji cząstek, którego istota polega na tym, że utworzone w fazie wodnej rodniki oligomerowe mogą osiągać wymiary krytyczne; stają się one wówczas nierozpuszczalne w wodzie i wytrącają się w fazie wodnej w postaci cząstek pierwotnych [3, 4, 12—14].

Udział każdego z tych mechanizmów w procesie formowania się CzPM zależy od składu danej emulsji i warunków jej otrzymywania i właśnie on określa charakter funkcji rozkładu wymiarów cząstek polimeru.

W świetle powyższego naturalne było założenie, że otrzymanie suspensji polimerowej o wąskim rozkładzie wymiarów cząstek jest możliwe tylko w przypadku, gdy wyjściowa emulsja zawiera wyłącznie mikrokropelki monomeru. Założenie to sprawdzono, a odpowiednie wyniki przedstawiono w literaturze [6, 7, 15, 16]. Tym niemniej, brak danych dotyczących badania początkowego stadium formowania CzPM czyni te założenia niedostatecznie przekonującymi.

Wymiary i funkcje rozkładu wymiarów CzPM w procesie polimeryzacji zależą od występowania w międzyfazowej warstwie adsorpcyjnej czynników warunkujących stabilność CzPM — elektrostatycznego i strukturalno-mechanicznego.

W literaturze, praktycznie biorąc, nie ma informacji o tworzeniu się CzPM w początkowej fazie polimeryzacji i o powstawaniu MWA na ich powierzchni, ani też o

wartości stopnia przereagowania odpowiadającej stanowi, gdy warstwa ta zaczyna zapewniać odporność CzPM na koalescencję. Brak takich danych wynika zarówno z trudności badania polimeryzacji na początkowym jej etapie, jak i z niedoboru odpowiednich metod oraz urządzeń pozwalających na przeprowadzenie niezbędnych badań.

Okazało się, że o wiele prościej jest uzyskać informacje o tworzeniu się CzPM i MWA na ich powierzchni, badając polimeryzację monomerów w warunkach statycznych (bez mieszania). W celu poznania, na jakim etapie polimeryzacji w międzyfazowej warstwie adsorpcyjnej CzPM tworzą się wspomniane już czynniki stabilizacji (elektrostatyczny i strukturalno-mechaniczny) zapewniające trwałość CzPM, szczegółowo zbadaliśmy stadium powstawania tych cząstek. Analizowaliśmy wymiary i rozkład wymiarów CzPM oraz potencjał ζ na ich powierzchni w trakcie polimeryzacji styrenu inicjowanej nadsiarczanem potasu w warunkach statycznych, bez użycia emulgatora, w temp. 60 i 80°C. Zbadaliśmy także reologiczne właściwości MWA.

W niniejszym artykule przedstawiamy dane dotyczące formowania i charakterystyki CzPM oraz dane o tworzeniu potencjału ζ — elektrostatycznego czynnika stabilizacji w międzyfazowej warstwie adsorpcyjnej. Właściwości reologiczne MWA będą przedstawione w następnym artykule.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Stosowano stabilizowany hydrochinonem styren, który uwalniano od stabilizatora przemywając 5-proc. roztworem NaOH a następnie wodą do odczynu obojętnego, po czym suszono go nad wyprażonym $CaCl_2$ i dwukrotnie destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Do polimeryzacji wykorzystywano frakcję o temperaturze wrzenia 41°C/1,33 kPa (10 mm Hg).

Nadsiarczan potasu ($K_2S_2O_8$), chemicznie czysty, stosowano bez dodatkowego oczyszczania.

Polimeryzacja

Polimeryzację styrenu prowadzono w warunkach statycznych, praktycznie biorąc od chwili zetknięcia się fazy monomerowej z fazą wodną zawierającą inicjator i umieszczenia zestawu reakcyjnego w termostacie. W krótkich odstępach czasu (co 15 min) oddzielano, za pomocą strzykawki, górną warstwę monomerową od dolnej warstwy wodnej (jeśli granica rozdziału faz była przezroczysta) i analizowano fazę wodną, określając jej pH, napięcie powierzchniowe, wymiary cząstek (po rozpoczęciu polimeryzacji) i rozkład tych wymiarów oraz potencjał ζ . Jednocześnie śledzono zmiany napięcia międzyfazowego, prowadząc polimeryzację w termostatowanym naczynku pomiarowym.

Metody badań

W procesie polimeryzacji mierzono wartość pH fazy wodnej pehametrem z elektrodą szklaną. Napięcie międzyfazowe $\sigma_{1,2}$ mierzono metodą Wilhelmięgo, posługując się termostatowanym cyfrowym tensjometrem firmy Krüss oraz metodą wirującej kropli za pomocą urządzenia tej samej firmy. Zmianę absorpcji światła (długość fali 550 nm) w trakcie polimeryzacji rejestrowano przy użyciu spektrofotometru SF-26.

Wymiary i rozkład wymiarów cząstek badano metodą fotonowej spektroskopii korelacyjnej (PCS) za pomocą laserowego aparatu "Zeta-Sizer 4" firmy Malvern GB.

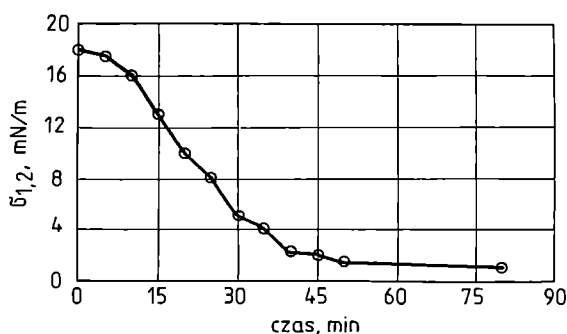
Rozkład ciężarów cząsteczkowych określano metodą ciśnieniowej chromatografii cieczowej (HPLC), stosując kolumnę "P2-gel 10 m Mixed-B" firmy Hewlett Packard.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zmiany napięcia międzyfazowego $\sigma_{1,2}$ w trakcie polimeryzacji ilustruje rys. 1, z którego wynika, że po upływie ok. 1 h wygrzewania układu reakcyjnego w termostacie wartość $\sigma_{1,2}$ maleje do 0,8 mN/m.

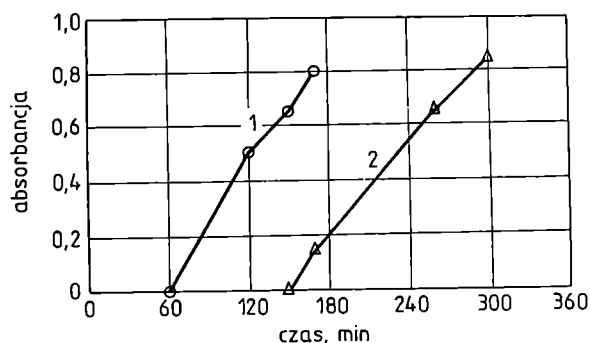
Podczas pomiarów napięcia międzyfazowego metodą wirującej kropli zaobserwowaliśmy, że faza wodna mętnieje, a kropla monomeru ulega zdyspergowaniu. Świadczą o tym również wyniki pomiarów zmian absorpcji światła przez fazę wodną, przedstawione na rys. 2. Po wygrzaniu układu reakcyjnego w temp. 60°C w ciągu 60 min w atmosferze azotu, zmętnienie fazy wodnej w sposób istotny wzrasta (krzywa 1); obecność tlenu z powietrza powoduje jedynie przedłużenie czasu indukcji (krzywa 2). Dane przedstawione na rys. 1 i 2 świadczą o nierównowagowym składzie granicy rozdziału faz i o możliwości samoczynnego zdyspergowania monomeru.

Podczas polimeryzacji styrenu w warunkach statycznych w temp. 60°C po upływie 2 h zaobserwowaliśmy



Rys. 1. Zmiana napięcia międzyfazowego ($\sigma_{1,2}$) w trakcie heterofazowej polimeryzacji styrenu w warunkach statycznych w temp. 60°C, inicjowanej $K_2S_2O_8$ bez emulgatora

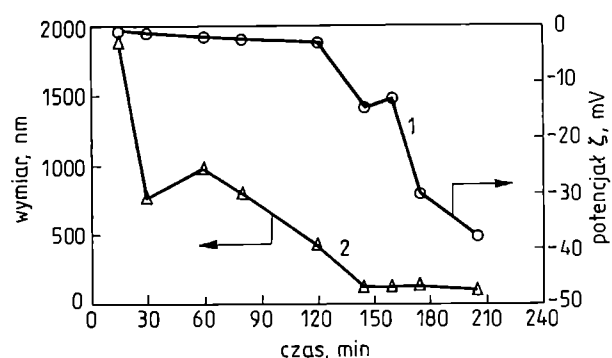
Fig. 1. Variation of interfacial tension ($\sigma_{1,2}$) with the time of potassium persulfate-initiated heterophase polymerization of styrene run under static conditions



Rys. 2. Zmiana absorpcji światła (550 nm) przez fazę wodną w procesie heterofazowej polimeryzacji styrenu w warunkach statycznych w temp. 60°C; 1 — bez dostępu tlenu z powietrza (w atmosferze azotu), 2 — w obecności tlenu z powietrza

Fig. 2. Variation of absorbance of the water phase with the time of potassium persulfate-initiated heterophase polymerization of styrene run under static conditions at 60°C: 1 — in the absence of oxygen (in nitrogen atmosphere), 2 — in the presence of atmospheric oxygen

powstawanie w fazie wodnej cząstek dyspersji polimerowej. Wyniki pomiarów potencjału ζ i wymiarów (średnic) cząstek tworzących się podczas polimeryzacji przedstawia rys. 3 (odpowiednio, krzywe 1 i 2). Na początkowym etapie polimeryzacji cząstki są niestabilne; prowadzi to do ich koalescencji, a co za tym idzie



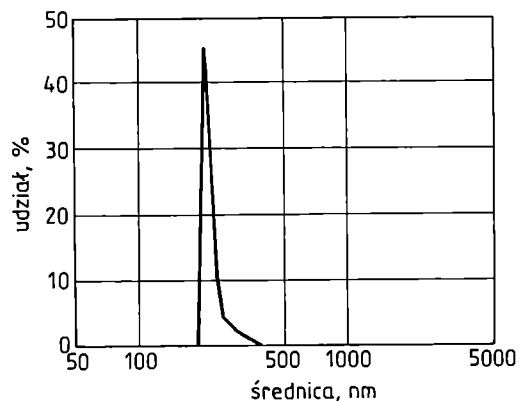
Rys. 3. Zależność potencjału ζ na powierzchni cząstek (krzywa 1) i wymiarów cząstek (krzywa 2) w trakcie heterofazowej polimeryzacji styrenu w warunkach statycznych w temp. 60°C, inicjowanej $K_2S_2O_8$ bez emulgatora

Fig. 3. Variation of ζ -potential at the surface of the particles (curve 1) and of the dimensions of the particles (curve 2) with the time of the potassium persulfate-initiated polymerization of styrene run under static conditions at 60°C

do zwiększenia wymiarów i do szerokiego rozkładu wymiarów (średnice cząstek zmieniają się wówczas w przedziale od 100 do 2000 nm). Po upływie ok. 140 min od chwili rozpoczęcia polimeryzacji następuje ustalenie się średnic cząstek polimerowej suspensji; praktycznie

biorąc, wymiary te nie zmieniają się już w trakcie dalszej polimeryzacji.

Rysunek 4 przedstawia w skali półlogarytmicznej dane dotyczące rozkładu wymiarów cząstek zestawione w tabeli 1. Jest to przykład funkcji rozkładu wymiarów cząstek w 120. minucie polimeryzacji na podstawie komputerowego wydruku z analizatora "Zeta-Sizer".



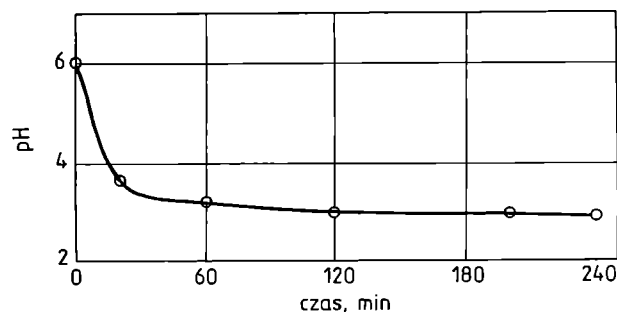
Rys. 4. Przykład komputerowego wykresu rozkładu wymiarów cząstek w 120. minucie polimeryzacji (aparatur "Zeta-Sizer")

Fig. 4. An illustrative plot (by a Zeta-Sizer 4 instrument) of the distribution of particle size at the 120th minute of polymerization

T a b e l a 1. Rozkład wymiarów cząstek w 120. min polimeryzacji
T a b l e 1. Particle size distribution in 120 min of polymerization

Wymiar nm	Udział, %	Wymiar nm	Udział, %	Wymiar nm	Udział, %
88,9	0,0	155,6	0,0	272,4	3,3
95,3	0,0	166,9	0,0	292,1	2,5
102,3	0,0	179,0	0,0	313,3	1,8
109,7	0,0	192,0	0,0	336,0	1,2
117,6	0,0	205,9	45,2	360,3	0,7
126,1	0,0	220,8	30,2	386,4	0,3
135,3	0,0	236,8	10,5	414,5	0,0
145,1	0,0	254,0	4,4	444,5	0,0

Niestabilność wymiarów cząstek na początkowym etapie polimeryzacji można tłumaczyć tym, że w ich międzyfazowej warstwie adsorpcyjnej nie zdążyły się jeszcze wytworzyć elektrostatyczne i strukturalno-mechaniczne czynniki stabilności. Utworzenie elektrostatycznego czynnika stabilności charakteryzuje wartość potencjału ζ . Stwierdziliśmy, że po osiągnięciu przez ten potencjał wartości -15mV wymiary cząstek nie ulegają zmianie (por. krzywą 1 na rys. 3, gdzie wartość -15mV odpowiada 140. minucie polimeryzacji). Obecność ładunku na powierzchni CzPM jest uwarunkowana orientacją jonowych grup łańcuchów polimerowych — fragmentów pochodzących z cząsteczek inicjatora [9, 11].

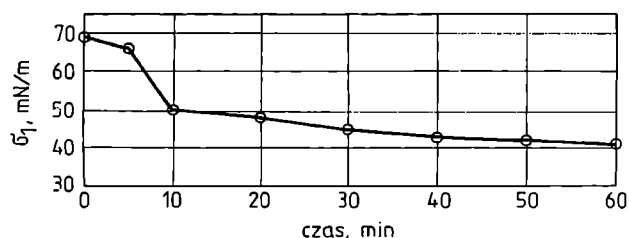


Rys. 5. Zmiana pH fazy wodnej w trakcie heterofazowej polimeryzacji styrenu w warunkach statycznych w temp. 60°C , inicjowanej $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ bez emulgatora

Fig. 5. Variation of pH in the water phase with time of a potassium persulfate-initiated heterophase polymerization of styrene run under static conditions at 60°C

Zmiany pH fazy wodnej w procesie badanej przez nas polimeryzacji styrenu ilustruje rys. 5. Po upływie 60 min pH fazy wodnej osiągnęło wartość 3, co świadczy o zwiększeniu w tej fazie stężenia substancji z kwasowymi grupami końcowymi — produktów rozpadu $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Z przebiegu zmiany napięcia powierzchniowego σ_1 fazy wodnej podczas polimeryzacji (rys. 6) wynika, że napięcie powierzchniowe malało z 70 do ok. 45mN/m



Rys. 6. Zmiana napięcia powierzchniowego (σ_1) fazy wodnej w trakcie heterofazowej polimeryzacji styrenu w warunkach statycznych w temp. 60°C , inicjowanej $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ bez emulgatora

Fig. 6. Variation of the surface tension (σ_1) with time of a potassium persulfate-initiated (no emulsifier) heterophase polymerization of styrene run under static conditions at 60°C

w ciągu pierwszych dwudziestu minut i następnie, praktycznie biorąc, już nie zmieniało się. Zmniejszenie napięcia powierzchniowego tłumaczy się zazwyczaj powstawaniem w fazie wodnej — w wyniku zainicjowania polimeryzacji — powierzchniowo czynnych rodników oligomerowych (PCRO) [12—14, 17]. Możliwość powstawania takich oligomerów w fazie wodnej w przypadku polimeryzacji styrenu prowadzonej bez emulgatora jest szeroko dyskutowana w literaturze [3, 4]. Właśnie utworzenie PCRO uważa się za przyczynę formowania się CzPM zgodnie z mechanizmem nukleacji homogenicznej [13, 17]. Gdy łańcuch tworzący się PCRO osiąga długość powodującą, że stają się one

nierozpuszczalne w fazie wodnej, następuje ich wytrącenie w postaci pierwotnych cząstek, które w wyniku koalescencji zwiększają swoje wymiary; w literaturze brak jest jednak danych dotyczących stężenia i ciężaru cząsteczkowego oligomerów w tej fazie polimeryzacji.

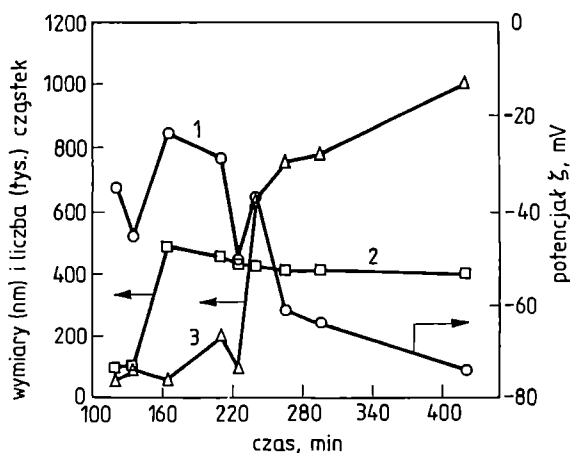
Metodą HPLC analizowaliśmy fazę wodną w badanym procesie. Okazało się, że stężenie PCRO jest niewielkie (0,02 mol/l), a ich ciężar cząsteczkowy nie przekracza wartości ok. 2000.

Uzyskane wyniki pozwalają na sformułowanie następującej hipotezy o mechanizmie powstawania CzPM i przebiegu polimeryzacji styrenu w warunkach statycznych w nieobecności emulgatora:

Na granicy rozdziału monomer/faza wodna przebiega jednocześnie kilka procesów prowadzących do zmniejszenia napięcia międzyfazowego i intensywnego dyspergowania monomeru, mianowicie:

- utworzenie PCRO powstających w fazie wodnej w wyniku zainicjowania polimeryzacji w tej fazie;
- przeniesienie tych rodników z fazy wodnej do fazy monomerowej, zgodnie z ich rozpuszczalnością;
- kontynuowanie polimeryzacji w warstwie międzyfazowej, przebiegającej z wydzielaniem się energii, przeobrażającej się w energię powierzchniową [13—15].

Powstające mikrokropelki monomeru gromadzą na powierzchni PCRO i przeobrażają je w CzPM. Duża powierzchnia CzPM pozwala sądzić, że niemal wszystkie PCRO z fazy wodnej ulegają adsorpcji na powierzchni CzPM, co wyklucza możliwość powstawania CzPM zgodnie z mechanizmem nukleacji homogenicznej.



Rys. 7. Zależność potencjału ζ na powierzchni cząstek (krzywa 1), wymiarów cząstek (krzywa 2) i liczby zliczeń proporcjonalnej do liczby cząstek (krzywa 3) w trakcie heterofazowej polimeryzacji styrenu w warunkach statycznych w temp. 60°C, inicjowanej $K_2S_2O_8$ bez emulgatora (konwersja końcowa ok. 45%)

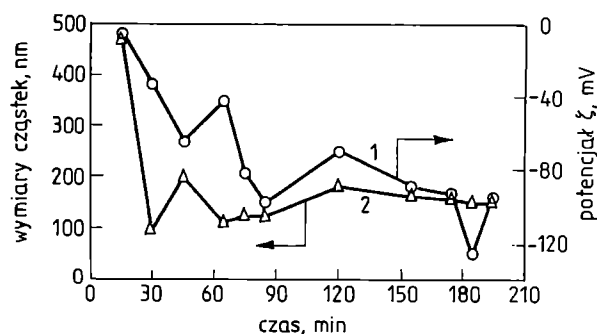
Fig. 7. Variation of ζ -potential at the surface of the particles (curve 1), particle size (curve 2) and count number (curve 3) proportional to the number of particles in relation to the time of potassium persulfate-initiated polymerization of styrene run at 60°C (final conversion, ca. 45%)

W miarę gromadzenia się polimeru w CzPM, ze względu na różnicę gęstości monomeru i polimeru, CzPM odrywają się od granicy rozdziału faz i przechodzą do fazy wodnej, która w miarę zwiększania w niej zawartości CzPM mętnieje.

Wymiary powstających z mikrokropek monomeru CzPM na początkowym etapie polimeryzacji ulegają zmianom, ponieważ formowanie czynników stabilności w międzyfazowej warstwie adsorpcyjnej zachodzi w czasie. Jak już stwierdziliśmy, dopiero po upływie 2 h ogrzewania układu reakcyjnego w temp. 60°C potencjał ζ osiąga wartość -15mV, o wiele więc większą od zwykle obserwowanej w przypadku CzPM otrzymanych w obecności emulgatora jonowego (od -80 do ok. -100mV). Oznacza to, że w badanej przez nas polimeryzacji istotny wpływ na stabilność CzPM powinien wywierać czynnik strukturalno—mechaniczny, który zgodnie z [16] formuje się od chwili powstania polimeru w międzyfazowej warstwie adsorpcyjnej.

Rysunek 7 na przykładzie polimeryzacji styrenu badanej w ciągu 7 h w temp. 60°C (do konwersji ok. 45%) przedstawia wyniki pomiarów potencjału ζ oraz wymiarów i liczby cząstek. Zatem, po upływie 7 h wartość potencjału ζ wynosi ok. -75mV (krzywa 1); średnica cząstek, początkowo w obszarze małych konwersji monomeru (do 10—15%) rosnąca, następnie niemal nie zmienia się (krzywa 2), a potencjał ζ maleje w tym czasie od -30 do -75 mV. Liczba cząstek zaczyna wzrastać po przekroczeniu ok. 15% konwersji styrenu (krzywa 2), kiedy to średnica cząstek nie zmienia się już; charakter zmian potencjału ζ w czasie zbiega się więc ze zmianą liczby cząstek.

Przedstawione wyniki pozwalają sądzić, że obserwowana niestabilność CzPM w temp. 60°C na początkowym etapie polimeryzacji jest uwarunkowana powolnym formowaniem się warstwy międzyfazowej z powodu niewielkiej szybkości polimeryzacji, a w następ-



Rys. 8. Zależność potencjału ζ na powierzchni cząstek (krzywa 1) i wymiarów cząstek (krzywa 2) w trakcie heterofazowej polimeryzacji styrenu w warunkach statycznych w temp. 80°C, inicjowanej $K_2S_2O_8$ bez emulgatora

Fig. 8. Variation of ζ -potential at the surface of particles (curve 1) and particle size (curve 2) with time of a potassium persulfate-initiated (no emulsifier) heterophase polymerization of styrene run under static conditions at 80°C

stwie — małego stężenia jonowych fragmentów łańcuchów polimerowych, jak również z powodu niewielkiej szybkości dyfuzji tych fragmentów do granicy rozdziału faz i orientowania się na niej.

Wyniki badań polimeryzacji styrenu w podobnych warunkach, lecz w temp. 80°C, potwierdzają to założenie. Na podstawie danych przedstawionych na rys. 8 można stwierdzić, że tworzenie stabilnych CzPM obserwuje się już po 60 min ogrzewania układu reakcyjnego, a wartość potencjału ζ wynosi przy tym -40 mV.

Tak więc, w polimeryzacji styrenu w warunkach statycznych CzPM tworzą się z mikrokropelek monomeru, a ich stabilność zależy od szybkości formowania się czynników stabilności w międzyfazowej warstwie adsorpcyjnej.

Przedstawiona hipoteza o formowaniu CzPM z mikrokropelek monomeru w polimeryzacji styrenu bez emulgatora nie odpowiada teorii Fitcha, Roe, Alexandra i Nepera [3, 4, 17] o homogenicznej nukleacji cząstek. Hipoteza nasza opiera się na wynikach dokładnego zbadania powierzchniowego i międzyfazowego napięcia panującego w układzie reakcyjnym oraz dyspersyjnego składu tego układu, jak również tworzenia się potencjału ζ na początkowym etapie polimeryzacji, czyli na etapie powstawania CzPM. Na tej podstawie można przypuszczać, że mała wartość napięcia międzyfazowego, uwarunkowana procesami przebiegającymi na granicy rozdziału faz w badanych układach, jest przyczyną rozdrobnienia fazy monomeru i tworzenia się jego mikrokropelek — podstawowego źródła powstawania CzPM.

LITERATURA

1. Harkins W. D.: *J. Am. Soc.* 1947, 59, nr 6, 1428.
2. Smith W. W.: *J. Chem. Phys.* 1948, 16, nr 6, 592.
3. Piirma I.: "Emulsion Polymerization", Academic Press, Nowy Jork 1982.
4. El-Aasser M. S., Lovell P. A.: "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", rozdz. 1. i 2., Wiley, Guildford 1997.
5. Ugelstad J., Mork P. C., Aasen J. O.: *J. Polym. Chem.* 1967, 5, 2281.
6. Hansen F. K., Ofstad E. B., Ugelstad J.: "Emulsification of Styrene with Mixtures of Anionic Emulsifier and Long Chain Fatty Alcohols. Emulsion Polymerization with Initiation in Monomer Droplets. Theory and Practice of Emulsion Technology" (w pracy zbiorowej) red. Academ. Press, Londyn 1975, str. 13—25.
7. Hansen F. K., Ugelstad J.: *J. Polym. Sci. A—1*, 1979, 17, 3069.
8. Gritskova I. A., Sedakova L. I., Muradyan D. S., Pravednikov A. N.: *Dokl. AN SSRR* 1978, 238, 607.
9. Gritskova I. A., Sedakova L. I., Muradyan D. S., Sinekaev B. M., Pavlov A. V., Pravednikov A. N.: *Dokl. AN SSSR* 1978, 243, 403.
10. Taubman A. B., Nikitina S. A., Prigorodov V. N.: *Kolloid. Zh.* 1965, 27, 291.
11. Taubman A. B., Nikitina S. A.: *Kolloid. Zh.* 1962, 24, 633.
12. Fitch R. M., Tsai C. H. i in.: "Polymer Colloid" (red. Fitch R. M.), Plenum, Nowy Jork 1971, str. 73—78.
13. Napper D. H., Gilbert R. G.: *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1987, 10/11, 503.
14. Goodall A. R., Randle K. J., Wilkinson M. C.: *J. Coll. Int. Sci.* 1980, 75, 493.
15. Gritskova I. A., Vakeeva I. F., Grzywa-Niksińska I., Legocki M., Grzywa E.: *Polimery* 1996, 41, 503.
16. Gritskova I. A., Nuss P. V., Krashenninnikova I. G., Grzywa-Niksińska I., Gusev S. A., Grzywa E.: *Polimery* 1995, 40, 229.
17. Napper D. H., Alexander A. E.: *J. Polym. Sci.* 1962, 16, 113.

Otrzymano 5 II 1999 r.
Wersja skorygowana 20 X 1999 r.