

УДК 541.64:542.952/.954

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ
В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕДАТЧИКОВ ЦЕПИ

В. И. Луховицкий, А. М. Смирнов, В. Л. Карпов

Теория эмульсионной полимеризации винильных мономеров подробно освещена в работах [1—4]. Однако в большинстве случаев рассматривается полимеризация, в которой реакция передачи цепи не оказывается заметна на кинетике процесса. Реакция передачи цепи может оказывать существенное влияние на кинетику процесса полимеризации, очевидно, в том случае, если следствием реакции передачи является выход свободного радикала из латексной частицы, причем время пребывания радикала в частице, обусловленное передачей, меньше или, по крайней мере, соизмеримо с интервалом времени между двумя попаданиями свободных радикалов в латексную частицу.

Возможность передачи цепи на мономер с последующим выходом свободного радикала в объем в случае эмульсионной полимеризации стирола рассматривается в работах [5, 6]. Однако константа передачи полистирола на мономер весьма мала и поэтому эта реакция не может оказать заметного влияния на процесс полимеризации.

Влияние реакции передачи цепи с выходом радикала в объем с последующей реадсорбцией на латексных частицах наиболее подробно рассмотрено Угельштадом [7] на примере эмульсионной полимеризации винилхлорида. Согласно предложенному им уравнению для случая, когда скоростью гибели радикалов в воде можно пренебречь, скорость полимеризации равна

$$v = \frac{k_p [M]}{N_A} I^{1/2} \left[\frac{V_p}{2k_{t_p}} + \frac{N}{2k_d} \right]^{1/2}, \quad (1)$$

где $[M]$ — концентрация мономера в латексной частице; k_p — константа скорости роста; N_A — число Авогадро; I — скорость инициирования; V_p — объем латексной частицы; k_{t_p} — константа обрыва вследствие рекомбинации радикалов в латексной частице; N — концентрация латексных частиц; k_d — константа десорбции радикалов из частицы.

Авторы вводят в рассмотрение константу десорбции k_d , не вдаваясь в физический смысл этой константы. Между тем, рассмотрение влияния выхода радикала в объем вследствие реакции передачи на различных стадиях процесса эмульсионной полимеризации позволяет сделать ряд интересных выводов.

Стадия образования латексных частиц. Сделаем следующие допущения.

1. Латексные частицы возникают при попадании радикала в мицеллу.
2. Время жизни радикала в латексной частице τ_s определяется константой передачи на передатчик k_{s_i} и вероятностью выхода образующихся низкомолекулярных радикалов из частицы α_i :

$$\tau_s = \frac{1}{\sum_i \alpha_i k_{s_i} S_i}, \quad (2)$$

где S_i — концентрация передатчика, i — индекс передатчика (в том числе и мономера). Интервал времени между двумя попаданиями радикала в частицу τ_i равен отношению числа частиц к скорости инициирования. Рассматривается случай, когда $\tau_s \ll \tau_i$.

При качественном рассмотрении процесса образования латексных частиц с учетом сделанных допущений можно сделать два вывода.

Каждый свободный радикал на стадии частицеобразования сумеет прежде чем погибнуть «зародить» большое количество латексных частиц. Поэтому число латексных частиц должно быть при прочих равных условиях значительно большим, чем при эмульсионной полимеризации в отсутствие передатчиков цепи.

Размер латексной частицы на стадии частицеобразования будет определяться временем пребывания радикала в частице и числом попаданий радикала в одну и ту же частицу, что, в свою очередь, будет определяться конкуренцией между мицеллами и латексными частицами захват свободного радикала из водной фазы. Соответственно число латексных частиц будет определяться лишь свойствами реагирующих веществ и не зависит от скорости инициирования.

Оба эти вывода подтверждаются на примере эмульсионной полимеризации хлористого винила, где роль передатчика играет сам мономер. Количество латексных частиц, образующихся при эмульсионной полимеризации хлористого винила, составляет $10^{15} - 10^{16}$ на 1 мл эмульсии при содержании эмульгатора $\sim 1\%$, при этом число частиц не зависит от скорости инициирования [7, 10—12], тогда как в случае эмульсионной полимеризации стирола, когда роль передачи цепи мала, число частиц составляет $10^{13} - 10^{14}$ на 1 мл, и концентрация частиц пропорциональна скорости инициирования в степени 0,4—0,5.

Для количественного рассмотрения процесса образования частиц (хотя бы в первом приближении) сделаем еще два допущения.

3. Примем в соответствии с теорией С. С. Медведева [4], что местом реакции роста макромолекулы является поверхность латексной частицы. В этом случае α определяется скоростью десорбции низкомолекулярного радикала с поверхности частицы и, по-видимому, не зависит от объема частицы *.

4. Рассмотрим случай полимеризации, когда средний объем частицы, образующейся при попадании свободного радикала в мицеллу, много больше объема мицеллы и соответственно число частиц много меньше числа мицеллы. В случае эмульсионной полимеризации хлористого винила число частиц на 3—4 порядка меньше числа мицелл. В связи с этим в качестве первого приближения можно принять, что на стадии частицеобразования основная часть свободных радикалов захватывается мицеллами, так что вероятность повторного попадания свободного радикала в частицу невелика. Тогда средние объемы частиц W , образующихся на протяжении стадии частицеобразования, будут близки и равны

$$W = k_p [M] \frac{M\phi}{dN_A} \tau_s = \frac{k_p [M] M\phi}{(\sum_i a_i k_{s_i} S_i) dN_A}, \quad (3)$$

где M — молекулярный вес мономера; d — плотность полимерно-мономерной частицы; ϕ — коэффициент набухания.

В случае полимеризации винилхлорида в отсутствие специальных передатчиков цепи, помимо передачи на мономер, может иметь место передача цепи на эмульгатор [8]. В этом случае

$$\sum_i a_i k_{s_i} S_i = a_s \cdot k_s [S] + a k_m [M],$$

* Если реакция роста макромолекулы и передача цепи равновероятна во всем объеме частицы, то следует учитывать изменение α с объемом частицы.

где s — индекс эмульгатора; $[S]$ — концентрация эмульгатора на поверхности латексной частицы; k_m — константа скорости реакции передачи на мономер; α — вероятность выхода из частицы свободных радикалов, образовавшихся при реакции передачи на мономер.

Однако при этом образуется поверхностно-активный радикал, вероятность десорбции которого мала, так что $\alpha_s = 0$ и $\sum_i \alpha_i k_{s_i} S_i = \alpha k_m [M]$, тогда

$$W = \frac{M\Phi}{dN_A C_m \alpha}, \quad (4)$$

где константа передачи на мономер $C_m = k_m / k_p$.

Радиус частицы r_{kp} найдем из соотношения

$$\frac{4}{3} \pi r_{kp}^3 = W = \frac{M\Phi}{dN_A C_m \alpha}, \quad (5)$$

откуда

$$r_{kp} = \left(\frac{3M\Phi}{4\pi dN_A C_m \alpha} \right)^{1/3} \quad (6)$$

Если на одну молекулу эмульгатора приходится при насыщении поверхности латексной частицы $\sigma 1 \text{ см}^2$, то

$$S\sigma N_A = 4\pi r_{kp}^2, \quad (7)$$

где S — содержание мицеллярного эмульгатора в 1 мл эмульсии (моль/мл). Число латексных частиц в 1 мл эмульсии равно

$$N = \frac{S\sigma N_A}{4\pi r_{kp}^2} = \frac{S\sigma N_A^{1/3} (C_m \alpha)^{1/3}}{(4\pi)^{1/3} (3M\Phi)^{1/3}} \quad (8)$$

С учетом вклада двукратного попадания радикала в латексную частицу число частиц N уменьшается. Однако при попадании второго радикала поверхность частицы возрастает в $2^{2/3}$, т. е. в 1,6 раз. Поэтому даже если радикал попадает в половину латексных частиц, ошибка в расчете N без учета двукратного попадания составляет 30%.

При выводе уравнений (5) — (8) принималось, что частицы имеют одинаковые размеры. Нетрудно показать, что средняя поверхность и соответственно число частиц, определенное с учетом распределения частиц по объему, будут отличаться от этой величины на $\sim 10\%$.

Действительно, в рассматриваемом случае вероятность роста частицы будет равна

$$\gamma = \frac{k_p [M]}{k_p [M] + k_m \alpha [M]} = \frac{1}{1 + \alpha C_m}$$

Вероятность образования частицы Z , содержащей p звеньев мономера

$$Z = \gamma^{p-1} (1 - \gamma)$$

Средняя поверхность частицы \bar{A} пропорциональна числу звеньев мономера в частице в степени $2/3$

$$\bar{A} = K \frac{\int_0^\infty p^{2/3} \gamma^{p-1} (1 - \gamma)}{\int_1^\infty \gamma^{p-1} (1 - \gamma)},$$

где

$$K = (4\pi)^{1/3} \left(\frac{3M\Phi}{dN_A} \right)^{1/3}$$

Заменяя суммирование интегрированием, получим

$$\bar{A} = K \frac{\int_1^\infty p^{1/2} \gamma^{p-1} (1-\gamma) dp}{\int_1^\infty \gamma^{p-1} (1-\gamma) dp}$$

Так как поверхность частицы, содержащая полимер с длиной цепи $p = 0$, равна 0, то величина \bar{A} не изменится при замене нижнего предела с 1 на 0

$$\bar{A} = K \frac{\int_0^\infty p^{1/2} \gamma^{p-1} (1-\gamma) dp}{\int_0^\infty \gamma^{p-1} (1-\gamma) dp} = K \frac{\int_0^\infty p^{1/2} e^{-p \ln(1+\alpha C_m)} dp}{\int_0^\infty e^{-p \ln(1+\alpha C_m)} dp}$$

Обозначим $y = p \ln(1 + \alpha C_m)$, тогда

$$\bar{A} = \frac{K}{[\ln(1 + \alpha C_m)]^{1/2}} \frac{\int_0^\infty y^{1/2} e^{-y} dy}{\int_0^\infty e^{-y} dy}$$

Интеграл в знаменателе равен единице; интеграл в числителе представляется собой γ -функцию $\gamma(n)$; $n - 1 = 0,66$. Величина $\gamma(n)$ для $n = 1,66$ составляет 0,90. Таким образом, $\bar{A} = 0,9K/[\ln(1 + \alpha C_m)]^{1/2}$, так как

$$\alpha C_m \ll 1, \ln(1 + \alpha C_m) \approx \alpha C_m, \bar{A} = 0,9K/(\alpha C_m)^{1/2},$$

откуда число частиц $N = S \cdot \sigma \cdot N_A / \bar{A} = S \cdot \sigma \cdot N_A^{1/2} \cdot (d \cdot C_m \cdot \alpha)^{1/2} / 0,9 \cdot (4\pi)^{1/2} \cdot (3M \cdot \varphi)^{1/2}$, что отличается от значения N в уравнении (8) на $\sim 10\%$.

Таким образом, число частиц не зависит от скорости инициирования (что совпадает с выводом, полученным при качественном рассмотрении процесса) и пропорционально концентрации эмульгатора, что соответствует литературным данным [7, 10, 11]. Согласно [12] число частиц не зависит от концентрации инициатора и пропорционально концентрации эмульгатора в степени 0,6. Результаты расчета числа частиц по формуле [8] (табл. 1) показывают, что предложенная схема образования латексных частиц позволяет рассчитать с точностью до численного коэффициента концентрацию латексных частиц для случая полимеризации в присутствии передатчика цепи, если известны величины константы передачи и вероятность выхода радикала в объем. Следует отметить, что характер выводов не изменится, если принять, что образование частиц происходит вследствие полимеризации мономера, растворимого в воде [11]. Необходимо только принять, что образование новых частиц заканчивается с исчезновением мицелл эмульгатора (см. [11]) и что вероятность попадания второго радикала в латексную частицу в период частицеобразования мала.

Стадия постоянной скорости реакции. Молекулярный вес. Если принять, что на участке постоянной скорости реакции попадание второго радикала в частицу приводит к немедленной гибели обоих радикалов, и эффективность инициирования радикалами, образовавшимися под действием инициатора, равна β , то число обрывов в единицу времени будет равно

$$n \left[\sum_i k_{s_i} S_i \right] + \frac{n}{N} \left[n \sum_i \alpha_i k_{s_i} S_i + \beta I \right], \quad (9)$$

Таблица 1

Расчетное число частиц и вероятность выхода радикала из частицы
при эмульсионной полимеризации винилхлорида

Инициатор	Эмульгатор	Концен-трация эмульги-тора, вес. %	Темпе-ратура, °C	$N \cdot 10^{-15}$	α	$N \cdot 10^{-15}$ (расчет- ное)	Лите- ратура
γ -Излучение Персульфат калия	K-30	1,0	25	3,3	0,05	2,0	[10]
	K-30	0,8	50	3,0	0,11	3,0	[7]
	Лаурилсульфат	0,4	»	0,8	0,05	0,5	[7]
	$C_{18}H_{35}OHSO_3Na$	5,0	»	20	0,09	18	[12]
	$C_{18}H_{35}OHSO_3Na$	0,75	»	6	0,27	11	[12]
	Дигексилсульфосукци- нат натрия	1,0	»	9	0,11	9	[11]
	Димилсульфосукцинат натрия	1,2	»	10	0,11	10	[11]
$\alpha_{cp} = 0,11$							

При мечание. При расчете принимали $\sigma = 3 \cdot 10^{-15}$ см², $\Phi = 1,3$ [9], $d = 1,3$ г/см³; N рассчитывали при $\alpha = 0,11$; K-30 — смесь натриевых солей алкилсульфокислот.

где n — концентрация частиц, содержащих свободный радикал.

Количество полимера, образующегося в единицу времени, равно $n[M] \cdot k_p$. Текущая степень полимеризации P_n равна

$$P_n = \frac{k_p [M]}{\sum_i k_{s_i} S_i + \frac{1}{N} \left[n \sum_i \alpha_i \cdot k_{s_i} S_i + \beta I \right]} \quad (10)$$

В случае винилхлорида

$$\sum_i k_{s_i} S_i = k_s [S] + k_m [M] \quad (11)$$

$$\sum_i \alpha_i k_{s_i} S_i = \alpha k_m [M] \quad (12)$$

Подставляя значения (11) и (12) в (10), найдем

$$P_n = \frac{k_p [M]}{k_m [M] + k_s [S] + \frac{n}{N} \alpha k_m [M] + \frac{\beta I}{N}}, \quad (13)$$

где $na/N \ll 1$; $\beta I/N \ll K_m [M] + k_s [S]$, так как рассматривается случай, когда время жизни радикала в частице определяет реакция передачи, т. е. $I/N \ll \alpha k_m [M]$. Отсюда

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_m [M]}{k_p [M]} + \frac{k_s [S]}{k_p [M]} = C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} \quad (14)$$

Поверхностная концентрация эмульгатора равна

$$[S] = \frac{S}{4\pi \cdot r^2 \cdot N}, \quad (15)$$

где $r^2 = \left(\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{Q}{N} \right)^{1/2}$ (Q — суммарный объем полимерно-мономерных частиц).

Подставляя значение r в (15), получим

$$[S] = \frac{S (4\pi N)^{\frac{1}{2}}}{N^{\frac{1}{2}} 4\pi (3Q)^{\frac{1}{2}}} = \frac{S}{(4\pi N)^{\frac{1}{2}} (3Q)^{\frac{1}{2}}} \quad (16)$$

Подставляя значения N из уравнения (8), найдем

$$[S] = \frac{1}{(9\sigma N_A)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{3M\Phi}{4\pi d N_A C_m \cdot a} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{S}{Q} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

При $\sigma = 3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$

$$[S] = \frac{4 \cdot 10^{-9}}{(C_m \cdot a)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{S}{Q} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

Уравнение (14) определяет текущую степень полимеризации. Если пренебречь вкладом в величину \bar{P}_n полимера, полученного на стадии образования частиц, то

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \int_0^Q \frac{1}{P_n} dQ/Q \quad (19)$$

Подставляя в (19) значения $1/\bar{P}_n$ из уравнения (14) и значения $[S]$ из уравнения (18), найдем

$$\frac{1}{P_n} = C_m + C_s \frac{3 \cdot 4 \cdot 10^{-9}}{(C_m a)^{\frac{1}{2}} [M]} \left(\frac{S}{Q} \right)^{\frac{1}{2}} = C_m + \frac{1,2 \cdot 10^{-8} C_s S^{\frac{1}{2}}}{(C_m a)^{\frac{1}{2}} [M] Q^{\frac{1}{2}}} \quad (20)$$

На рис. 1, а (кривая 2) и 1, б приведены зависимости $1/M$ от $[S]^{\frac{1}{2}}$ по данным работ [10, 11]. Из рисунка видно, что точки удовлетворительно ложатся на прямые. Величины, отсекаемые на осях ординат, равны C_m , согласно уравнению (20). Найденные величины C_m близки к значениям, приводимым в литературе. Кривая 1 рис. 1, а построена по данным [8]. К сожалению, в работе [8] не указывается температура полимеризации. Судя по найденному значению C_m , температура в этих экспериментах составляла 50° .

На рис. 2 приведена зависимость $\lg C_m$ от обратной температуры, построенная по значениям, найденным из рис. 1. Из наклона прямой опреде-

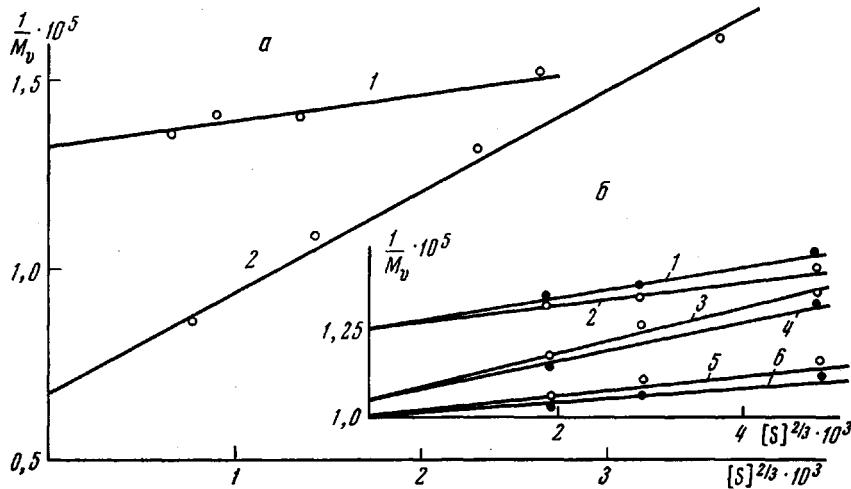


Рис. 1. Зависимость $1/M$ от концентрации эмульгатора в степени $\frac{1}{2}$: а — по данным работы [8] (1) и [10] (2); б — по данным работы [12]; 1, 4, 6 — 0,5; 2, 3, 5 — 1,0% персульфата при температуре 45 (1, 2); 40 (3, 4) и 35° (5, 6)

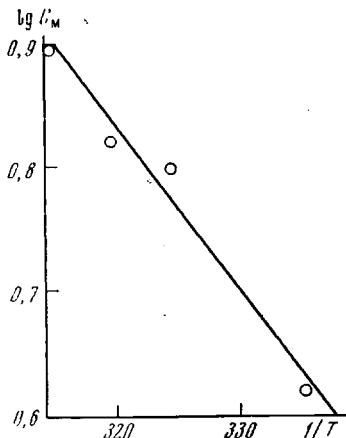


Рис. 2. Зависимость $\lg C_m$ от обратной температуры

лена энергия активации, равная 6000 кал/моль. Следует отметить, что величину энергии активации определяли в узком диапазоне температур, и поэтому ее нельзя рассматривать как достаточно надежную. Однако она близка к значениям $E_{акт}$, приводимым в литературе [14]. Изменение величины C_m с температурой описывается уравнением

$$\lg C_m = 1,04 - 1310/T \quad (21)$$

Значения C_m , рассчитанные по этой формуле в интервале температур 25–50°, являются промежуточными между значениями, полученными из приводимых в литературе зависимостей $\lg C_m = 1,95 - 1560/T$ и $\lg C_m = 2,29 - 1733/T$ [14]. Совпадение найденных значений C_m с литературными свидетельствует в пользу предложенной схемы полимеризации.

Скорость полимеризации. Расчитаем скорость реакции эмульсионной полимеризации, протекающей в стационарном состоянии. Скорость поступления радикалов в водную фазу равна $n \cdot \sum_i a_i k_{s_i} S_i + I\beta$.

Пренебрегая взаимным обрывом радикалов в водной фазе (при наличии $10^{14} - 10^{16}$ частиц в миллилитре вероятность встречи радикала с частицей значительно больше вероятности соударения двух радикалов), получим следующее выражение для изменения во времени числа частиц, имеющих радикалы

$$\frac{dn}{dt} = -n \sum_i a_i k_{s_i} S_i - \frac{n}{N} \left(n \sum_i a_i k_{s_i} S_i + I\beta \right) + \frac{N-n}{N} \left(n \sum_i a_i k_{s_i} S_i + I\beta \right) \quad (22)$$

В стационарном состоянии $dn/dt = 0$, следовательно

$$-\frac{2n^2}{N} \sum_i a_i k_{s_i} S_i - \frac{2n}{N} I\beta + I\beta = 0 \quad (23)$$

Решая уравнение (23) относительно n , найдем

$$n = -\frac{1}{2} \frac{I\beta}{\sum_i a_i k_{s_i} S_i} \pm \sqrt{\frac{I^2 \beta^2}{4 \left(\sum_i a_i k_{s_i} S_i \right)^2} + \frac{\beta \cdot I \cdot N}{2 \sum_i a_i k_{s_i} S_i}} \quad (24)$$

или

$$n = \frac{1}{2} \frac{I\beta}{\sum_i a_i k_{s_i} S_i} \left(\sqrt{1 + \frac{2N \sum_i a_i k_{s_i} S_i}{I\beta}} - 1 \right) \quad (25)$$

Так как $I/N \ll \sum_i a_i k_{s_i} S_i$; $\beta < 1$, то $\frac{2N}{\beta I} \sum_i a_i k_{s_i} S_i \gg 1$. Поэтому, пренебрегая единицей в подкоренном выражении и в скобке, получим

$$n = \sqrt{\frac{NI\beta}{2 \sum_i a_i k_{s_i} S_i}} \quad (26)$$

Таким образом, n и соответственно v пропорциональна $I^{1/2}$ и $N^{1/2}$.

В случае винилхлорида $\sum_i a_i k_{s_i} S_i = a k_m [M]$

$$n = \sqrt{\frac{NI\beta}{2ak_m [M]}} \quad (27)$$

Скорость полимеризации по Эварту — Смиту равна

$$v = k_p [M] \frac{n}{N_A}$$

Подставляя значения n из (27), получим

$$v = \sqrt{\frac{IN [M] k_p \beta}{2aC_m N_A^2}} \quad (28)$$

Или с учетом уравнения (8)

$$v = \sqrt{\frac{3IS\sigma [M] k_p}{2} \left(\frac{d}{3M\varphi} \right)^{1/3} \frac{1}{(4\pi N_A C_m a)^{1/2}}} \quad (29)$$

Таким образом, скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из числа частиц или количества эмульгатора и корню квадратному из скорости инициирования. Уравнение (28) совпадает с уравнением (1), если считать, что рекомбинация двух свободных радикалов в частице происходит немедленно после их образования. Тогда член $V_p / 2k_t p$ в (1) меньше $N / 2k_d$ и $v = \frac{k_p [M]}{N_A} \left(\frac{N}{2k_d} \right)^{1/2} I^{1/2}$. Считая $k_d = ak_m [M]$, получим уравнение (28).

В рассматриваемом случае эмульсионной полимеризации между свободными радикалами, находящимися в разных латексных частицах, осуществляется интенсивное взаимодействие путем выхода в раствор низкомолекулярных радикалов, образующихся при передаче цепи. В соответствии с этим процесс можно рассматривать, исходя из теории С. С. Медведева, согласно которой в случае инициирования водорастворимыми инициаторами при незначительной гибели радикалов в водной фазе скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из скорости инициирования и концентрации эмульгатора.

В табл. 2 скорости реакции полимеризации, рассчитанные по уравнениям (28), (29), сопоставлены с экспериментальными значениями, приведенными в литературе.

Если расхождения в оценке зависимости скорости полимеризации от скорости инициирования в работах различных авторов сравнительно невелики (скорость полимеризации пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5—0,8), то в оценке зависимости скорости от числа частиц противоречия весьма значительны. Так, согласно [7], скорость полимеризации пропорциональна числу частиц в степени 0,05—0,15, согласно [12], скорость и число частиц пропорциональны концентрации эмульгатора в степени 0,6. Согласно [11], изменению числа частиц на два порядка соответствует двух-трехкратное увеличение скорости полимеризации (следует отметить, что в этом случае речь идет об изменении скорости лишь на начальном участке кинетической кривой), согласно [13], изменение концентрации эмульгатора в три-четыре раза приводит к изменению скорости на 25—30%. Согласно [10], скорость полимеризации пропорциональна концентрации латексных частиц или эмульгатора в степени 0,5—0,6. В работе [7] отмечается, что скорость полимеризации непрерывно растет с конверсией.

Такой разнобой в данных, по нашему мнению, может быть связан с тем, что свободный радикал, ведущий цепь, в случае полимеризации винилхлорида весьма активен, тогда как мономер сравнительно малоактивен. Это делает реакцию весьма чувствительной к наличию незначительных количеств ингибирующих примесей. В частности, если ингибирующие примеси адсорбируются на поверхности латексных частиц, то это приведет к возрастанию скорости реакции с конверсией, так как поверхностная концентрация примесей будет падать по мере увеличения размеров частиц. Тем не менее, можно оценить порядок величины скорости полимеризации по уравнениям (28), (29) (табл. 2).

Таблица 2

Скорости полимеризации винилхлорида

$N \cdot 10^{15}$	Темпера- тура, °C	Концентра- ция инициа- тора, %	$v \cdot 10^7$ молъ.сек ⁻¹ .мл ⁻¹		$\frac{v_B}{v_H}$	Литература
			найдено	вычис- лено		
1	50	0,16	7,5	2,5	0,3	[7]
1	50	0,16	10,0	2,5	0,3	[7]
5	50	0,16	9,0	5,5	0,6	[7]
5	50	0,16	12,6	5,5	0,4	[7]
20	35	0,5	1,0	7,0	7,0	[12]
20	50	0,5	7,0	17,5	2,5	[12]
8,9	50	0,327	4,0	11,0	2,7	[12]
0,6	50	0,24	2,7	2,3	0,9	[12]
—	35	0,125	4,7	9,0	2,0	[13] *
—	55	0,125	12,0	44,0	3,7	[13]
—	35	0,25	4,6	12,5	2,7	[13]
—	55	0,25	13,0	65,0	5,0	[13]
0,4	50	0,03	2,0	1,0	0,5	[11]
0,2	50	0,1	5,0	1,3	0,3	[11]
0,2	50	0,2	7,0	1,6	0,20	[11]
0,3	50	5,4	7,3	2,3	0,3	[11]
3,3	25	70 рад/сек	40	77,0	2,0	[10]

* Концентрация эмульгатора миристата натрия равна $8,15 \cdot 10^{-5}$ моль/мл.

Следует отметить, что данные по константам скорости реакции роста расходятся примерно в три раза [15], величина скорости инициирования может быть оценена лишь с точностью до фактора β -эффективности инициирования (согласно [16], величина β в случае полимеризации стирола, инициированной персульфатом, равна $1/3$). При расчете скорости полимеризации скорость инициирования в случае применения персульфата рассчитывали по [3]. В случае инициирования γ -излучением выход радикалов принимался равным 5 на 100 эв поглощенной энергии. Значение константы скорости роста определяли по уравнению $k_p = 3,3 \cdot 10^6 \cdot e^{-3700/RT}$ [15]. Значение a принимали равным 0,1; $[M] = 3$ моль/л. Поэтому, исходя из изложенного выше, совпадение расчетной и экспериментальной скорости с точностью до одного порядка можно считать вполне удовлетворительным.

Выводы

1. Рассмотрен в первом приближении случай эмульсионной полимеризации, когда время жизни радикала в частице определяется реакцией передачи цепи.

2. Показано, что объем частиц к моменту исчезновения свободного эмульгатора обратно пропорционален константе передачи цепи и вероятности выхода радикала из частицы в момент передачи; число латексных частиц пропорционально концентрации эмульгатора и обратно пропор-

ционально времени пребывания свободного радикала в частице в степени $\frac{2}{3}$ и не зависит от скорости инициирования.

3. Если имеет место реакция передачи на эмульгатор, то молекулярный вес полимера уменьшается по мере роста концентрации эмульгатора.

4. Скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из скорости инициирования и концентрации частиц или эмульгатора.

Поступила в редакцию
2 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Smith, R. Ewart, J. Chem. Phys., **16**, 592, 1948.
2. B. M. E. Van der Hoff, Advances Chem., **34**, 6, 1962.
3. J. L. Gardon, J. Polymer Sci., **6**, A-1, 623, 1968.
4. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, А. П. Шейнкер, С. В. Заболотская, Г. Д. Бережной, Проблемы физической химии, вып. 1, Госхимиздат, 1958, стр. 5.
5. G. Schulz, J. Romatowsky, Makromolek. Chem., **85**, 195, 1965.
6. D. Hümmel, G. Ley, C. Schneider, Advances Chem., **34**, 60, 1962.
7. J. Ugelstad, P. C. Mork, P. Dahl, J. Polymer Sci., **C27**, 49, 1969.
8. G. Bier, H. Krämer, Kunststoffe, **46**, 498, 1956.
9. J. L. Gardon, J. Polymer Sci., **6**, A-1, 643, 1968.
10. А. М. Смирнов, В. И. Луховицкий, В. Л. Карпов, Р. М. Поздеева, Высокомолек. соед., **B13**, 747, 1971.
11. E. Peggion, F. Testa, G. Talamini, Makromolek. Chem., **71**, 173, 1964.
12. H. Gerrens, W. Fink, E. Kohnlein, J. Polymer Sci., **C16**, 2781, 1967.
13. J. Fakla, Über den Einfluß der Emulgatorkonstitution auf die Eigenschaften von Polyvinylchlorid, Bamberg, 1965.
14. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. 1, изд-во «Химия», 1965, стр. 253.
15. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 124.
16. J. W. Vanderhoff, E. B. Bradford, H. L. Tarkowsky, B. W. Wilkinson, J. Polymer Sci., **50**, 265, 1961.

EMULSION POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS IN THE PRESENCE OF CHAIN TRANSFER AGENTS

V. I. Lukhovitskit, A. M. Smirnov, V. L. Karpov

Summary

A case of emulsion polymerization has been considered where the life time of the radical in the particle is determined by the chain transfer reaction. In this case, by the time the free emulsifier has disappeared, the particle volume is inversely proportional to the chain transfer constant and the probability of the exit of radical at the moment of transfer from the particle. The number of latex particles varies in direct proportion to the emulsifier concentration and in inverse proportion to the residence time of free radical in the particle raised to the power $2/3$, and is independent of the initiation rate. The polymerization rate is proportional to the square root of the initiation rate and to the particles or emulsifier concentration. In the case of a transfer reaction to emulsifier taking place, the molecular weight of polymer decreases with increasing emulsifier concentration.
