

УДК 541.64:542.952

## МИЦЕЛЛЯРНАЯ СТАДИЯ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕДАТЧИКОВ ЦЕПИ

*B. И. Луховицкий*

Предложена система уравнений, описывающих кинетику мицеллярной стадии эмульсионной полимеризации винильных мономеров в присутствии передатчиков цепи. При составлении системы уравнений, наряду с принимаемыми для описания «идеальной» эмульсионной полимеризации, сделаны следующие допущения. 1. Время пребывания свободного радикала в частице определяется реакцией передачи и вероятностью выхода образующегося радикала из латексной частицы. 2. Вероятность выхода радикала из частицы мало меняется с размером частицы. На примере хлористого винила произведен расчет скорости полимеризации и числа латексных частиц на мицеллярной стадии. Полученные закономерности соответствуют наблюдаемым экспериментально. Число латексных частиц пропорционально концентрации эмульгатора и не зависит от скорости инициирования. Скорость полимеризации устанавливается практически постоянной задолго до исчерпания мицеллярного эмульгатора. Скорость полимеризации к началу стадии II пропорциональна корню квадратному из произведения скорости инициирования на количество мицеллярного эмульгатора или число частиц.

Эмульсионная полимеризация в присутствии передатчиков цепи является довольно распространенным случаем эмульсионной полимеризации винильных мономеров. В частности, к ней относится важный в производстве полимеров процесс эмульсионной полимеризации хлористого винила (ВХ), где роль передатчика цепи играет сам мономер. Между тем, влиянию реакции передачи цепи на процесс эмульсионной полимеризации уделяется сравнительно мало внимания. В последние годы появился ряд работ, в которых авторы рассматривают влияние реакции передачи цепи (главным образом на мономер) и выхода из латексной частицы образующегося при этом низкомолекулярного свободного радикала на кинетику стадии II эмульсионной полимеризации [1—5]. Влияние реакции передачи цепи с последующим выходом низкомолекулярного свободного радикала в объем в процессе пост-полимеризации стирола изучалось в [6—8]. Мицеллярная стадия (стадия I — образование латексных частиц) эмульсионной полимеризации в присутствии передатчиков цепи качественно рассматривалась, по-видимому, только в [9]. В настоящей статье мы попытаемся более строго рассмотреть мицеллярную стадию эмульсионной полимеризации в присутствии передатчиков цепи. В качестве примера рассмотрим эмульсионную полимеризацию ВХ.

Сделаем следующие допущения.

1. Латексные частицы возникают при попадании в мицеллу свободного радикала из водной фазы (при исходной концентрации  $10^{12}$ — $10^{13}$  мицелл·см $^{-3}$  время соударения свободного радикала с мицеллой составит  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  сек., так что образованием частиц вследствие полимеризации в водной фазе можно пренебречь).

2. Время пребывания свободного радикала в латексной частице  $\tau_s$  определяется константой скорости реакции передачи на передатчик  $k_{s_x}$  и

вероятностью выхода в водную фазу образующихся при передаче низкомолекулярных радикалов  $\alpha_x$  [9]

$$\tau_s = \frac{1}{\sum \alpha_x \cdot k_{s_x} S_x}, \quad (1)$$

где  $S_x$  — концентрация передатчика,  $x$  — индекс передатчика (в том числе и мономера). Интервал времени между двумя попаданиями радикала в частицу  $\tau_s$  равен отношению числа частиц к скорости поступления радикалов в водную фазу. Рассматривается случай, когда  $\tau_s \ll \tau_i$ .

3. Поверхность, занимаемая молекулой эмульгатора в мицелле и на поверхности латексных частиц, одинакова, так что суммарная поверхность мицелл и латексных частиц в течение стадии I постоянна и равна исходной поверхности мицеллярного эмульгатора  $\mu$ .

4. Вероятность попадания радикала в частицу или мицеллу равна отношению ее поверхности к  $\mu$ .

5. Гибель радикалов в водной фазе пренебрежимо мала. (При исходной концентрации эмульгатора больше критической концентрации мицеллообразования вероятность соударения свободных радикалов с латексными частицами и мицеллами много выше вероятности соударения радикалов в водной фазе.)

6. Радикал, попадающий в латексную частицу или мицеллу, имеет некоторую вероятность ( $\alpha_L$  и  $\alpha_m$  соответственно) покинуть их, не вступая в реакцию роста или обрыва.

7. Два радикала в одной частице взаимодействуют раньше, чем образуется сколько-нибудь заметное количество полимера.

8. Образование латексных частиц продолжается до полного исчерпания мицеллярного эмульгатора.

9. Величина  $\alpha_L$  мало зависит от размера латексной частицы (в пользу этого предположения свидетельствует постоянство скорости полимеризации на стадии II).

В отличие от [9] допустим, что на протяжении стадии I может иметь место неоднократное попадание свободного радикала в латексную частицу.

Объем латексной частицы, образующейся из мицеллы, как показано в [9]

$$V = k_p [M] \varphi \tau_s M / d N_A = \frac{k_p [M] M \varphi}{\sum \alpha_x k_{s_x} S_x N_A d}, \quad (2)$$

где  $M$  — молекулярный вес мономера,  $d$  — плотность полимерно-мономерной частицы,  $\varphi$  — коэффициент набухания,  $k_p$  — константа скорости роста,  $[M]$  — концентрация мономера,  $N_A$  — число Авогадро.

В случае полимеризации BX в отсутствие передатчиков цепи (кроме мономера)

$$\sum \alpha_x k_{s_x} S_x = \alpha k_m [M],$$

где  $k_m$  — константа скорости передачи цепи на мономер

$$V = \frac{M \varphi}{d N_A C_m \alpha}, \quad (3)$$

где  $C_m$  — константа самопередачи цепи. (В случае передачи на эмульгатор образуется поверхностно-активный радикал, вероятность десорбции которого мала, так что его образование не скажется на величине  $\tau_s$ ).

При определении  $V$  не учитывается статистическая природа реакции передачи цепи. Однако, как показано в [9], ошибка при этом не превышает 10 %. При последующем попадании свободного радикала в («мертвую») латексную частицу, не содержащую свободного радикала, ее объем вырастет на величину, равную  $V$ . При  $i$ -кратном попадании свободного радикала в

мицеллу и «мертвую» частицу объем частицы будет равен

$$V_i = \frac{M\phi i}{dN_A C_m \alpha} = iV \quad (4)$$

При попадании свободного радикала в латексную частицу, имеющую свободный радикал, будет иметь место рекомбинация радикалов. Вследствие этого объем такой частицы будет несколько меньше, чем если бы имел место выход радикала в водную фазу. Однако поскольку  $\tau_s \ll \tau_i$ , этой разницей объемов можно пренебречь.

Таким образом, на стадии I реакции могут существовать лишь латексные частицы, имеющие объемы, кратные числу попаданий свободного радикала в «мертвую» латексную частицу.

Обозначим частицы, имеющие объем  $iV$ , частицами  $i$ -сорта. Пусть  $N_i$  — число частиц  $i$ -сорта,  $n_i$  — число частиц  $i$ -сорта, имеющих в данный момент свободный радикал. Скорость поступления свободных радикалов в водную

фазу равна  $I + \frac{1}{\tau_s} \sum_{i=1}^i n_i = I + a \sum_{i=1}^i n_i$ , где  $a$  — частота выхода радикала из

латексной частицы,  $I$  — скорость инициирования. Все поступившие в водную фазу радикалы попадают в мицеллы и латексные частицы разного сорта в количестве, пропорциональном доле их поверхности от общей поверхности мицеллярного эмульгатора. При попадании свободного радикала в мицеллу образуется частица сорта I, имеющая свободный радикал. При попадании в «мертвую» частицу  $i$ -сорта I образуется частица  $i$ -сорта, имеющая радикал. При попадании в частицу, имевшую радикал, сорт частицы не меняется, но она переходит в разряд «мертвых» частиц. Кроме того, число частиц данного сорта, имеющих свободный радикал, будет уменьшаться со скоростью, пропорциональной  $a$ , вследствие выхода радикала в водную фазу.

Тогда

$$\frac{dn_i}{dt} = \left( I + a \sum_{i=1}^i n_i \right) \frac{\left( \mu - \sum_{i=1}^i N_i S_i \right) \beta - n_i S_i}{\left( \mu - \sum_{i=1}^i N_i S_i \right) \beta + \sum_{i=1}^i N_i S_i} - a n_i \quad (5)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = \left( I + a \sum_{i=1}^i n_i \right) \frac{(N_{i-1} S_{i-1} - n_{i-1} S_{i-1}) - n_i S_i}{\left( \mu - \sum_{i=1}^i N_i S_i \right) \beta + \sum_{i=1}^i N_i S_i} - a n_i \quad (6)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \left( I + a \sum_{i=1}^i n_i \right) \frac{\left( \mu - \sum_{i=1}^i N_i S_i \right) \beta - (N_1 - n_1) S_1}{\left( \mu - \sum_{i=1}^i N_i S_i \right) \beta + \sum_{i=1}^i N_i S_i} \quad (7)$$

$$\frac{dN_i}{dt} = \left( I + a \sum_{i=1}^i n_i \right) \frac{(N_{i-1} - n_{i-1}) S_{i-1} - (N_i - n_i) S_i}{\left( \mu - \sum_{i=1}^i N_i S_i \right) \beta + \sum_{i=1}^i N_i S_i} \quad (8)$$

где  $\beta = (1 - \alpha_u) / (1 - \alpha_l)$  — отношение вероятностей взаимодействия свободного радикала с мицеллой и латексной частицей при попадании в них,  $\beta \leq 1$ ,  $S_i$  — поверхность частицы  $i$ -сорта,  $t$  — время.

$$S_i = 3^{2/3} (4\pi)^{1/3} \left( \frac{M\phi}{dN_A C_m \alpha} \right)^{2/3} i^{2/3} = b i^{2/3}, \quad (9)$$

$b$  — поверхность частицы сорта I.

Разобьем время  $t$  на  $k$  одинаковых интервалов  $\delta$ . Примем для простоты  $\delta=1$  сек. (Если  $\delta \neq 1$  сек, то скорость поступления радикалов в водную фазу нужно отнести не к 1 сек, а к  $\delta$ ). Переходя к конечным разностям и заменяя интегрирование уравнений (5)–(8) суммированием, получим с учетом уравнения (9)

$$n_{i,k} = \sum_{k=1}^h \left[ \left( I + a \sum_{i=1}^{k-1} n_{i,k-1} \right) \frac{\left( \mu - b \sum_{i=1}^{k-1} N_{i,k-1} t^{2/3} \right) \beta - b n_{i,k-1}}{\left( \mu - b \sum_{i=1}^{k-1} N_{i,k-1} t^{2/3} \right) \beta + b \sum_{i=1}^{k-1} N_{i,k-1} t^{2/3}} - a n_{i,k-1} \right] \quad (10)$$

$$n_{j,k} = \sum_{k=1}^h \left[ \left( I + a \sum_{i=1}^{k-1} n_{i,k-1} \right) \frac{b(j-1)^{2/3} (N_{j-1,k-1} - n_{j-1,k-1}) - b j^{2/3} n_{j,k-1}}{\left( \mu - b \sum_{i=1}^{k-1} N_{i,k-1} t^{2/3} \right) \beta + b \sum_{i=1}^{k-1} N_{i,k-1} t^{2/3}} - a n_{i,k-1} \right] \quad (11)$$

$$N_{i,k} = \sum_{k=1}^h \left( I + a \sum_{i=1}^{k-1} n_{i,k-1} \right) \frac{\left( \mu - b \sum_{i=1}^{k-1} N_{i,k-1} t^{2/3} \right) \beta - b (N_{i,k-1} - n_{i,k-1})}{\left( \mu - b \sum_{i=1}^{k-1} N_{i,k-1} t^{2/3} \right) \beta + b \sum_{i=1}^{k-1} N_{i,k-1} t^{2/3}} \quad (12)$$

$$N_{j,k} = \sum_{k=1}^h \left( I + a \sum_{i=1}^{k-1} n_{i,k-1} \right) \frac{b [(N_{j-1,k-1} - n_{j-1,k-1}) (j-1)^{2/3} - (N_{j,k-1} - n_{j,k-1}) j^{2/3}]}{\left( \mu - b \sum_{i=1}^{k-1} N_{i,k-1} t^{2/3} \right) \beta + b \sum_{i=1}^{k-1} N_{i,k-1} t^{2/3}} \quad (13)$$

Здесь первые индексы при  $N$  и  $n$  обозначают сорт частицы, а вторые – время (число шагов) от начала реакции полимеризации. При  $k=0$

$\sum_{i=1}^t n_i = \sum_{i=1}^t N_i = 0$ . Очевидно, что все  $N_{j,k}$  и  $n_{j,k}$  равны 0 при  $j > k$ . Суммирование

проводится до тех пор, пока разность  $\mu - b \sum_{i=1}^{k-1} N_{i,k-1} t^{2/3}$  не станет равной 0. Решение уравнений (10)–(13) проводили на ЭВМ «Минск-220».

На рис. 1 и 2 показана зависимость от времени реакции  $\sum_{i=1}^t N_i$ ,  $\sum_{i=1}^t n_i$  и степени исчерпания мицеллярного эмульгатора  $y$ .

Видно, что  $\sum_{i=1}^t N_i$  монотонно растет со временем, тогда как  $\sum_{i=1}^t n_i$  монотонно растет при  $\beta=0,1$  и проходит через максимум при  $\beta=0,3$  и 1,0.

Максимальные значения  $\sum_{i=1}^t n_i$  и соответственно скорости реакции превосходят значения скорости к концу стадии I на 20–25% при  $\beta=1$  и на 5% при  $\beta=0,3$ . Падение  $\sum_{i=1}^t n_i$  после достижения максимального значения связано с возрастанием вероятности реакции обрыва и соответственно

уменьшением отношения  $\sum_{i=1}^i n_i / \sum_{i=1}^i N_i$  по мере исчерпания мицеллярного эмульгатора.

Из рис. 3 видно, что при одинаковых значениях  $y$  величины  $\sum_{i=1}^i N_i / \mu$  и

$\sum_{i=1}^i n_i / \mu^{1/2} I^{1/2}$  для разных  $\mu$  и  $I$  практически совпадают. Из рис. 3, а также

видно, что в соответствии с экспериментальными данными [10] скорость реакции устанавливается практически постоянной ( $\pm 20\%$  от скорости к концу мицеллярной стадии) в самом начале реакции ( $y \leq 10\%$ ).

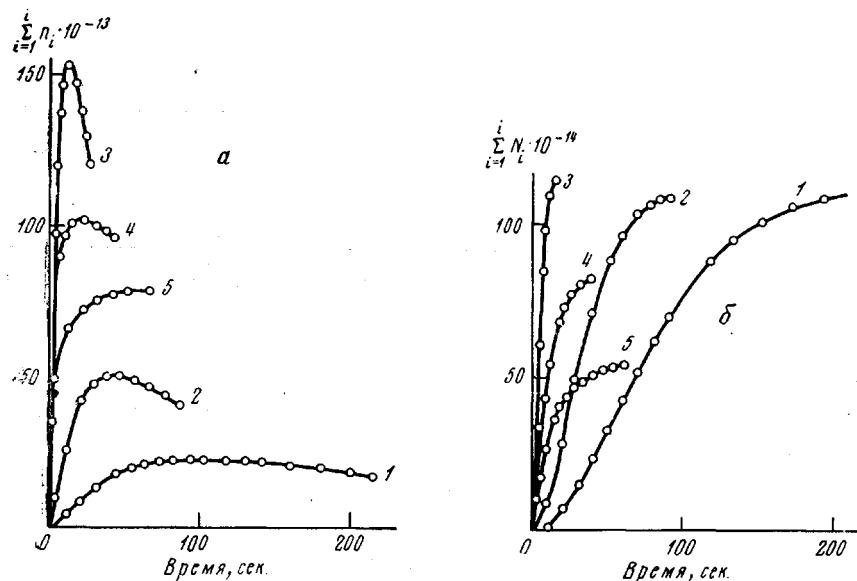


Рис. 1. Зависимость числа частиц, имеющих свободный радикал (а), и числа частиц (б) от времени на стадии I;  $\mu = 2,03 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{см}^3 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $a = 0,6 \text{ сек}^{-1}$ ;  $b = 1,14 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ ;  $I = 5 \cdot 10^{12}$  (1);  $2,5 \cdot 10^{13}$  (2);  $2,5 \cdot 10^{14}$  (3, 4, 5) радикалов/ $\text{см}^3 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{сек}$ ;  $\beta = 1$  (1, 2, 3);  $0,3$  (4);  $0,1$  (5)

Из приведенных в табл. 1 данных получены следующие зависимости:

$$N = \mu b^{-0,95} \beta^{0,35} \approx 0,66 b^{-1} \beta^{0,35} \mu = 0,66 \mu \beta^{0,35} \left[ 3^{2/3} (4\pi)^{1/3} \left( \frac{M\Phi}{dN_A C_m \alpha} \right)^{2/3} \right]^{-1} \quad (14)$$

$$n = 3,9 \cdot 10^{-2} a^{-0,44} b^{-0,6} I^{1/2} \mu^{1/2} \beta^{0,2} = 4,9 \cdot 10^{-2} a^{-0,44} b^{-0,4} I^{1/2} N^{1/2} \approx 0,7 \cdot a^{-0,5} I^{1/2} N^{1/2} = \\ = 0,7 I^{1/2} N^{1/2} \alpha^{-1/2} k_m^{-1/2} [M]^{-1/2} \quad (15)$$

$$t = 0,4 \cdot a^{-0,46} b^{-0,58} I^{-0,52} \mu^{0,53} \beta^{-0,37} \approx 0,4 \cdot a^{-0,5} b^{-0,5} I^{-0,5} \mu^{+0,5} \beta^{-0,35} \quad (16)$$

Из табл. 1 также видно, что доля частиц сорта I изменяется от 0,4 при  $\beta=1$  до 0,1 при  $\beta=0,1$ .

Уравнения (14)–(16) позволяют объяснить наблюдавшиеся экспериментально особенности эмульсионной полимеризации ВХ [9–12] (независимость числа частиц от скорости инициирования, практический отсутствие периода ускорения реакции, отсутствие пропорциональности между скоростью полимеризации и числом частиц).

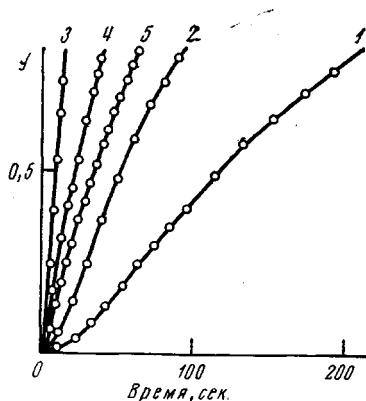
В [9] получены зависимости для  $N$  и  $n$  в предположении, что латексные частицы монодисперсны и соответствуют на стадии I частицам сорта I.

$$N = \left[ 3^{1/2} (4\pi)^{1/4} \left( \frac{M\Phi}{dN_A C_m \alpha} \right)^{1/3} \right]^{-1} \mu \quad (17)$$

$$n = \sqrt{\frac{IN}{2\alpha k_m [M]}} = 0,7a^{-0.5} I^{1/2} N^{1/2} \quad (18)$$

Из сопоставления (14) и (17) видно, что эти зависимости отличаются лишь численными коэффициентами. Средняя поверхность частицы в

Рис. 2. Зависимость  $y$  на стадии I (в долях от исходной поверхности мицеллярного эмульгатора) от времени;  $\mu = 2,03 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{см}^3 \text{ H}_2\text{O}$ ;  $a = 0,6 \text{ сек}^{-1}$ ;  $b = 1,14 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2$ ;  $I = 5 \cdot 10^{12}$  (1);  $2,5 \cdot 10^{13}$  (2);  $2,5 \cdot 10^{14}$  (3-5) радикалов/ $\text{см}^3 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{сек}$ ;  $\beta = 1$  (1-3);  $0,3$  (4);  $0,1$  (5)



$1/0,66\beta^{0,35}$  раз больше поверхности частицы сорта I. При  $\beta=1$  средняя поверхность частицы в  $\approx 1,5$  раза больше поверхности частицы сорта I, уравнения (15) и (18) совпадают.

В табл. 2 приведены значения  $\alpha$ , рассчитанные из опубликованных экспериментальных данных по уравнению (14). Значение  $\alpha \approx 0,15$  в  $\sim 1,5$  раза выше, чем найденное в [9].

При составлении уравнений (5)–(8) принималось, что вероятность выхода радикала из латексных частиц не зависит от их размера. Если рассматривать мицеллы как частицы сорта 0, то можно считать, что уравнения (5)–(8) учитывают изменение  $\alpha$  при переходе от частиц сорта 0 к частицам сорта I ( $\beta \neq 1$ ). Как следует из уравнений (14) и (17), (15) и (18), учет этого обстоятельства не приводит к изменению функциональной зависимости  $n$  и  $N$  от  $\mu$  и  $I$  и сравнительно слабо влияет на коэффициент в (14). Так при  $\beta=0,1$  средняя поверхность частицы лишь в три раза больше поверхности частицы сорта I. Малое влияние  $\beta$  на величину средней поверхности частицы и независимость вида функциональной зависимости  $n$  и  $N$  от  $\mu$  и  $I$  от  $\beta$  позволяют предположить, что неучет возможной зависимости  $\alpha$  от размеров латексной частицы не привел к сколько-нибудь существенным ошибкам в расчете  $n$  и  $N$ .

В допущении 3 принималось, что поверхность, занимаемая молекулой эмульгатора в мицелле  $\sigma_\mu$  и латексной частице  $\sigma_L$ , одинакова. Такое допущение является общепринятым, например, в [13–15]. Однако если  $\sigma_\mu \neq \sigma_L$ , то это обстоятельство следует учесть в выражении (9) для поверхности мицеллярного эмульгатора в момент времени  $t$  или  $k\delta$ . Тогда в уравнениях (5)–(8) и (10)–(13) вместо величин  $(\mu - \sum_{i=1}^i N_i S_i)$  и  $(\mu - b \sum_{i=1}^{k-1} N_{i,k-1} i^{1/2})$  следует писать  $(\mu - \frac{\sigma_\mu}{\sigma_L} \sum_{i=1}^i N_i S_i)$  и  $(\mu - \frac{\sigma_\mu}{\sigma_L} b \sum_{i=1}^{k-1} N_{i,k-1} i^{1/2})$  соответственно.

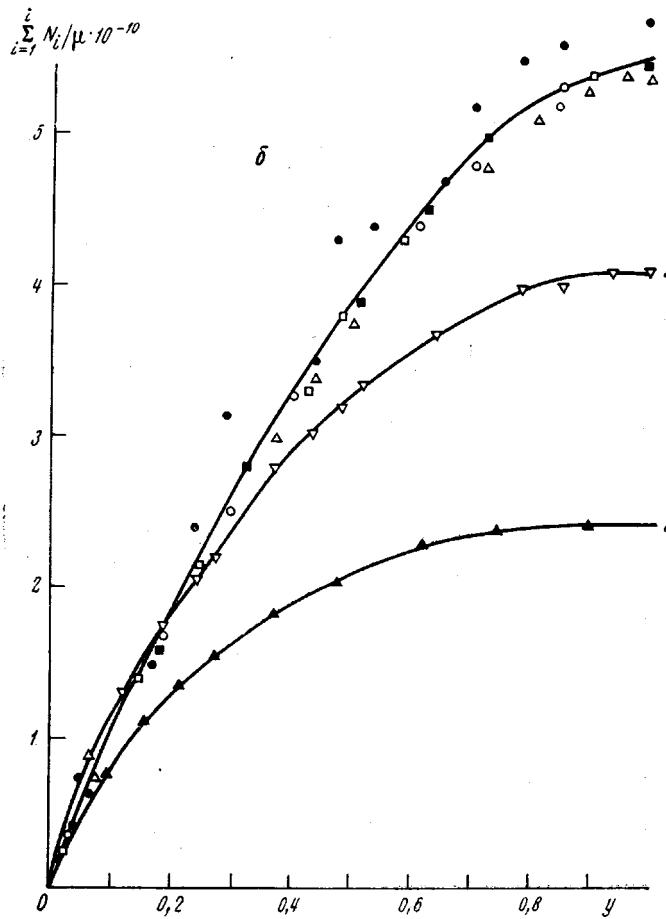
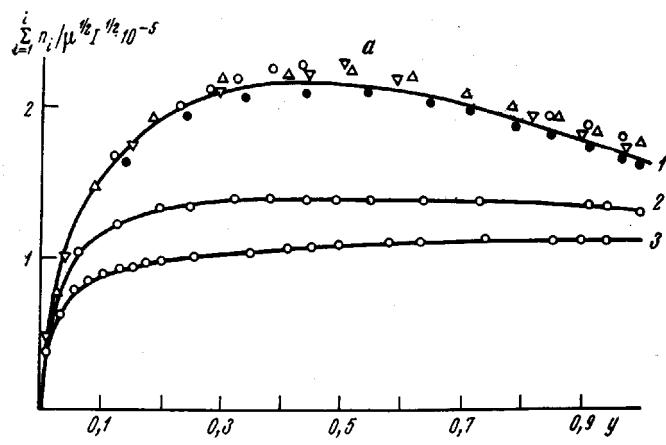


Рис. 3. Зависимость  $\sum_{i=1}^i n_i / \mu^{1/2} I^{1/2}$  (а) и  $\sum_{i=1}^i N_i / m$  (б) от степени исчерпания мицеллярного эмульгатора  $y$ ;  $a=0,6 \text{ сек}^{-1}$ ;  $b=1,4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2$

1 —  $\beta=1$ ;  $\mu=(0,35-3,08) \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{см}^3 \text{ H}_2\text{O}$ ;  $I=5 \cdot 10^{12}-2,5 \cdot 10^{14} \text{ радикалов}/\text{см}^3 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{сек}$ ; 2, 3 —  $\mu=2,03 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{см}^3 \text{ H}_2\text{O}$ ;  $I=2,5 \cdot 10^{14} \text{ радикалов}/\text{см}^3 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{сек}$ ;  $\beta=0,3$  и  $0,1$  соответственно

Таблица 1

Число частиц к началу стадии II и продолжительность стадии I

Условия полимеризации					$t$ , сек.	$n \cdot 10^{-14}$ , частиц/мл	$N \cdot 10^{-15}$ , частиц/мл	$N_1/N$
$\beta$	$a$ , сек $^{-1}$	$b \cdot 10^{11}$ , см $^2$	$\mu \cdot 10^{-5}$ , см $^2/\text{жл}$	$I \cdot 10^{-12}$ , радикалов/мл·сек				
1	0,6	1,14	2,03	5	212	1,8	10,9	0,4
1	0,6	1,14	2,03	25	92	4	11,1	0,4
1	0,6	1,14	2,03	250	27	12	11,7	0,4
1	0,6	1,14	0,35	5	85	0,7	1,9	0,4
1	0,6	1,14	0,7	5	123	1,15	3,8	0,4
1	0,6	1,14	3,08	5	262	2,2	16,5	0,4
1	0,6	4	2,03	250	13	6,1	3,6	0,4
1	0,6	1,14	2,03	250	7	3,2	1,4	0,4
1	2	1,14	2,03	250	15	7,1	11,7	0,5
1	1	0,28	2,03	25	149	6,3	45	0,4
1	1	0,28	2,03	250	45	19	46	0,4
1	1	0,28	0,35	5	138	1,1	7,7	0,4
1	1	0,28	0,7	5	197	1,7	15,4	0,4
0,3	0,6	1,14	0,35	250	14	3,6	1,6	0,2
0,1	0,6	1,14	2,03	25	235	2,6	5	0,1
0,1	0,6	1,14	2,03	250	63	7,8	5,5	0,1
0,1	0,6	1,14	0,35	5	217	0,5	0,9	0,1
0,1	0,6	1,14	0,7	250	320	4,3	2	0,1
0,1	0,6	1,14	3,08	250	810	10	8,1	0,1
0,1	1	0,28	0,35	250	41	5,2	3,9	0,1
0,1	1	0,28	0,7	250	62	7,5	7,5	0,1
0,1	1	0,28	2,03	250	114	13	21	0,1
0,1	1	0,28	3,08	250	144	16,1	31,3	0,1

Таблица 2

Расчетное число частиц и вероятность выхода свободного радикала из латексной частицы при эмульсионной полимеризации ВХ

Инициатор	Эмульгатор	$T$ , С	Концентрация эмульгатора		$\alpha$	$N \cdot 10^{-15}$ , ча- стич/мл (расчет)	Литература
			вес,	%			
$\gamma$ -Облучение	K-30	25	1	4,6	3,3	0,13	3,4
Персульфат	K-30						[10]
кальция							
"	Лаурилсульфат натрия	50	0,8	3,3	3,0	0,07	4,7
"	$C_{18}H_{38}OHSO_3Na$	50	0,4	1,85	0,8	0,02	2,7
"	$C_{18}H_{38}OHSO_3Na$	50	5,0	20	20	0,08	29
"	Диэтилсульфосукцинат натрия	50	0,75	3,1	6	0,2	4,5
"	Диамилсульфосукцинат натрия	50	1	4,3	9	0,24	6,2
"		50	1,2	4,5	10	0,27	6,5
						0,14	[11]

П р и м е ч а н и е. При расчете принимали поверхность, занимаемую одной молекулой эмульгатора, равной  $3 \cdot 10^{-15}$  см $^2$ ,  $\phi = 1,3$ ,  $d = 1,3$  г/см $^3$ ,  $\beta = 1$ ,  $N$  рассчитывали для  $\alpha = 0,14$ . K-30 — смесь натриевых солей алкилсульфокислот.

Уравнения (5)–(8) и (10)–(13) выведены для случая эмульсионной полимеризации ВХ. Однако специфика ВХ (передатчиком является сам мономер) проявилась лишь в записи объема латексной частицы  $V$ , образующейся из мицеллы, в виде уравнения (3). В общем случае  $V$  определяется из уравнения (2). И тогда уравнения (5)–(8) и (10)–(13) справедливы для любой эмульсионной полимеризации в присутствии передатчиков цепи при условии выполнения допущений 1–9. В этом случае в соответствии

с уравнением (1)

$$a = \Sigma \alpha_x k_s S_x, \quad b = 3^{2/3} (4\pi)^{1/3} \left( \frac{M_\Phi[M]}{dN_A \Sigma \alpha_x C_x S_x} \right)^{2/3},$$

где  $C_x = k_{Sx}/k_p$  — константа передачи цепи на передатчик  $x$ . При условии постоянства концентрации передатчиков в латексных частицах в течение первой стадии  $a$  и  $b$  также постоянны. Таким образом, распространение уравнений (5)–(8) и (10)–(13) на все случаи эмульсионной полимеризации в присутствии передатчиков цепи не изменит вида функциональных зависимостей, а скажется лишь на численных значениях  $a$  и  $b$ .

Выражаю глубокую признательность А. И. Киреевой за составление программы и решение системы уравнений на ЭВМ.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
20 X 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. T. O'tool, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1291, 1965.
2. J. Ugelstadt, P. C. Mork, P. Dahl, J. Polymer Sci., C27, 49, 1969.
3. M. Litt, R. Patsia, V. Stannett, J. Polymer Sci., 8, A-1, 3007, 1970.
4. P. Harriott, J. Polymer Sci., 9, A-1, 1153, 1970.
5. Nomura Mamoru, Harada Makoto, Nakagawara Katuchide, Eguchi Watara, Nagata Seinji, J. Chem. Engng Japan, 4, 160, 1971.
6. J. M. Schulz, J. Romatowski, Makromolek. Chem., 85, 195, 1965.
7. D. O. Hüttmell, G. Ley, Ch. Schneider, Advances Chem. Ser., 1962, № 34, 60.
8. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., Б14, 426, 1972.
9. В. И. Луховицкий, А. М. Смирнов, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., А14, 202, 1972.
10. А. М. Смирнов, В. И. Луховицкий, В. Л. Карпов, Р. М. Поздеева, Высокомолек. соед., Б13, 747, 1971.
11. E. Peggion, F. Testa, G. Talamini, Makromolek. Chem., 71, 173, 1964.
12. H. Herrens, W. Fink, E. Kohnlein, J. Polymer Sci., C16, 2781, 1967.
13. W. Smith, R. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592, 1948.
14. J. L. Gardon, J. Polymer Sci., 6, A-1, 623, 1968.
15. Л. М. Письмен, С. И. Кучанов, Высокомолек. соед., А13, 1055, 1971.