

УДК 541.(127+64+18)

**К РАСЧЕТУ КИНЕТИКИ ПЕРВОЙ СТАДИИ «ИДЕАЛЬНОЙ»  
ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*Луховицкий В. И.*

Рассмотрена кинетика мицеллярной стадии «идеальной» эмульсионной полимеризации в предположении, что скорость адсорбции свободных радикалов мицеллами и латексными частицами описывается уравнением Смолуховского. Найденные зависимости по своему виду мало отличаются от полученных ранее в предположении о пропорциональности между скоростью адсорбции радикалов и поверхностью частиц. Экспериментальные данные не позволяют сделать однозначный выбор в пользу одного из предположений. Данные о среднем времени пребывания молекул органических веществ в мицелле свидетельствуют в пользу второго предположения.

В соответствии с теорией «идеальной» эмульсионной полимеризации местом зарождения латексных частиц являются мицеллы эмульгатора. Процесс превращения мицеллы в латексную частицу можно условно разделить на три этапа: 1) встреча свободного радикала с мицеллой, 2) вхождение (адсорбция) радикала в мицеллу, 3) превращение низкомолекулярного радикала в высокомолекулярный, не способный покинуть частицу путем диффузии.

В большинстве случаев этапы 2 и 3 не учитывают, считая, что при встрече с мицеллой или латексной частицей свободный радикал необратимо захватывается ими [1–3].

В некоторых работах имеются лишь указания, что адсорбция радикалов, имеющих одноименный заряд с частицей, затруднена вследствие кулоновского отталкивания [4].

В наших работах учитывалась неодинаковая вероятность превращения в макрорадикал низкомолекулярного радикала, попавшего в мицеллу и латексную частицу [5].

В литературе наметилось два подхода к расчету вероятности встречи радикала с частицей: кинетический (принимается, что вероятность встречи пропорциональна поверхности частицы) и диффузионный (вероятность встречи пропорциональна радиусу частицы).

Смит и Юэрт [1], не делая выбора между этими двумя подходами, рассматривают два случая, считая их верхним и нижним пределами для числа образующихся на первой стадии латексных частиц.

I. На протяжении мицеллярной стадии все радикалы захватываются мицеллами. Латексные частицы в этом случае образуются с постоянной скоростью до тех пор, пока в системе имеются мицеллы

$$dN/dt = v_n, \quad (1)$$

где  $N$  — число латексных частиц,  $t$  — время,  $v_n$  — скорость инициирования. Этот вариант расчета близок к диффузионному подходу.

II. Вероятность захвата свободного радикала мицеллами и латексными частицами пропорциональна их поверхности. Скорость образования

латексных частиц в этом случае описывается уравнением

$$\frac{dN}{dt} = v_a \frac{\mu - \pi \int_0^N D_L^2 dN}{\mu}, \quad (2)$$

где  $\mu$  — поверхность мицеллярного эмульгатора в начале процесса,  $D_L$  — диаметр латексных частиц,  $\pi \int_0^N D_L^2 dN$  — суммарная поверхность латексных частиц в момент времени  $t$  (принимается, что общая поверхность мицеллы и латексных частиц на первой стадии остается постоянной и равной  $\mu$ ). Случай II соответствует кинетическому подходу.

Число частиц, найденное по уравнению (1), в 1,43 раза больше, чем рассчитанное по уравнению (2).

Гардон [2] считает, что скорость образования частиц описывается уравнением (2). В нашей статье [5] также принимали, что вероятность встречи пропорциональна поверхности частицы, но в уравнении для скорости образования латексных частиц учитывали дополнительно вероятность оставаться (прореагировать) радикалу в мицелле

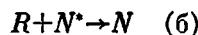
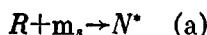
$$\frac{dN}{dt} = v_a \frac{(\mu - \pi \int_0^N D_L^2 dN) \beta}{(\mu - \pi \int_0^N D_L^2 dN) \beta + \pi \int_0^N D_L^2 dN} \quad (3)$$

где  $\beta = \frac{1 - \alpha_u}{1 - \alpha_L}$   $\alpha_u$  и  $\alpha_L$  — вероятность выхода низкомолекулярного радикала из мицеллы и латексной частицы соответственно.

По мнению Кучанова [3], использование уравнения (1) для подсчета верхнего предела числа частиц недостаточно обосновано, а использование уравнения (2) неверно, так как в соответствии с теорией конвективной диффузии вероятность попадания радикала в частицу пропорциональна радиусу, а не поверхности частицы.

Угельстад [6] также считает, что в общем случае использование уравнения (2) для расчета скорости образования частиц не правомерно. В зависимости от конкретных условий вероятность встречи радикала с частицей пропорциональна радиусу частицы в степени от 1 до 2. Авторы работ [3, 4] не учитывают различий в вероятности выхода радикала из мицеллы и латексной частицы.

Харада, Номура и др. [7] описывают взаимодействие радикала с мицеллой и латексной частицей уравнениями первой степени, аналогично обычным химическим реакциям, по схеме



где  $R$  и  $m_s$  — свободный радикал и мицелла,  $N^*$  и  $N$  — латексные частицы, имеющие и не имеющие свободного радикала. Скорости реакций (a) и (b)  $v_a$  и  $v_b$  описываются уравнениями

$$v_a = k_a [m_s] [R]$$

$$v_b = k_b [R] ([N] + [N]^*) = k_b [R] [N_t],$$

где  $[R]$ ,  $[m_s]$ ,  $[N_t]$  — концентрации свободных радикалов в водном растворе, мицелл и латексных частиц соответственно,  $k_a$  и  $k_b$  — константы

скоростей реакций (а) и (б). Скорость образования частиц описывается уравнением

$$\frac{dN}{dt} = \frac{v_u}{1 + k_b[N_t]/k_a[n_s]} = \frac{v_u}{1 + \varepsilon[N_t]/s}, \quad (4)$$

где  $s$  — число молекул эмульгатора,  $\varepsilon = k_b M_m / k_a$ ,  $M_m$  — число агрегации молекул эмульгатора в мицелле.  $\varepsilon$  характеризует отношение вероятностей взаимодействия радикала с мицеллой и латексной частицей. Экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением (4) при  $\varepsilon = 1,68 \cdot 10^5$ . Авторы не пытаются дать физическое толкование такому значению  $\varepsilon$ . Если считать, что вероятность встречи радикала с частицей пропорциональна поверхности частицы и принять, что средний размер частиц на первой стадии примерно на порядок выше размера мицелл, то значение  $\varepsilon = 10^5$  соответствует величине  $\beta$  в уравнении (3)  $10^{-1} - 10^{-2}$ , что совпадает с данными работы [5]. Однако авторы не учитывают изменения размеров латексных частиц на протяжении мицеллярной стадии. Эмпирически найденное значение параметра  $\varepsilon$ , по-видимому, справедливо для некоторого среднего значения размера латексных частиц и должно, вообще говоря, меняться в течение мицеллярной стадии.

Таким образом, кинетика мицеллярной стадии с учетом изменения размеров латексных частиц и различий вероятности «реагирования» свободного радикала с мицеллой и латексной частицей рассчитана только в случае кинетического подхода.

Проведем расчет мицеллярной стадии «идеальной» эмульсионной полимеризации для случая, когда вероятность встречи радикала с частицей пропорциональна ее радиусу (не вдаваясь в вопрос о справедливости такого подхода).

В соответствии с уравнением Смолуховского [8] частота соударений частицы  $A$  с частицей  $B$  ( $Z_{AB}$ ) выражается уравнением

$$Z_{AB} = 4\pi(D_A + D_B)(r_A + r_B)n_B, \quad (5)$$

где  $D_A$  и  $D_B$  — коэффициенты диффузии,  $r_A$  и  $r_B$  — радиусы частиц  $A$  и  $B$  соответственно, а  $n_B$  — концентрация частиц  $B$ . Если  $A$  — свободные радикалы, а  $B$  — мицеллы и латексные частицы, то  $r_A \ll r_B$  и  $D_A \gg D_B$ . Тогда

$$Z_{AB} = 4\pi D_A r_B n_B \quad (6)$$

Рассматривая мицеллярную стадию аналогично [5], но с учетом уравнения (6), вместо уравнения (3) получим

$$\frac{dN}{dt} = v_u \frac{\frac{4\pi n_\mu D_\mu (1 - \alpha_\mu)}{4\pi n_\mu D_\mu (1 - \alpha_\mu) + 4\pi \int_0^N D_L (1 - \alpha_L) dN}}{\frac{n_\mu D_\mu \beta}{n_\mu D_\mu \beta + \int_0^N D_L dN}}, \quad (7)$$

где  $n_\mu$  и  $D_\mu$  — число и диаметр мицелл в момент времени  $t$ . Число мицелл

$$n_\mu = \frac{\mu - \pi \int_0^\mu D_L^2 dN}{\pi D_\mu^2 \mu} \quad (8)$$

Подставляя значение  $n_\mu$  в уравнение (7), получим

$$\frac{dN}{dt} = v_u \frac{(\mu - \pi \int_0^\mu D_L^2 dN) \beta}{(\mu - \pi \int_0^\mu D_L^2 dN) \beta + \pi D_\mu \int_0^\mu D_L dN} \quad (9)$$

Уравнение (9) отличается от уравнения (3), описывающего мицеллярную стадию при кинетическом подходе [5], меньшей величиной второй

рого слагаемого в знаменателе. Отношение этих слагаемых равно  $D_\mu/D_L$ . Поскольку  $D_L$  всегда больше  $D_\mu$ , скорость образования частиц в соответствии с уравнением (9) выше, чем рассчитанная по уравнению (3), т. е. в рассматриваемом случае мицелла более эффективно конкурирует с латексными частицами за захват свободных радикалов. Максимальное значение объема частицы (при концентрации радикалов в частице  $\bar{r}=1$ ), возникшей в момент времени  $\tau$ , к моменту времени  $t$  составит  $k_p m M \varphi(t-\tau)/N_A d$ , где  $k_p$  — константа скорости роста,  $m$  — концентрация мономера в частице,  $M$  — молекулярная масса мономера,  $\varphi$  — коэффициент набухания частицы мономером,  $d$  — плотность полимера,  $N_A$  — число Авогадро. Минимальное значение объема частицы ( $\bar{r}=0,5$ ) составит  $k_p m M (t-\tau)/2N_A d$ . В дальнейшем будем исходить из значения  $\bar{r}=0,5$ . Как будет показано ниже, число частиц, рассчитанное в предположении что  $\bar{r}=1$ , отличается от числа частиц, рассчитанных для  $\bar{r}=0,5$  в  $2^{0,4}=1,32$  раза. Поскольку при  $\beta \ll 1$  большая часть радикалов захватывается латексными частицами, ошибка будет меньше, если принять  $\bar{r}=0,5$ .

Разобьем время роста частицы на  $n$  интервалов длительностью  $\delta$   $n\delta=t-\tau$ . Тогда диаметр частицы, возникшей в течение  $i$ -го интервала времени, к окончанию  $n$ -го интервала будет равен

$$D_i = k(n+1-i)^{\frac{1}{3}}, \quad (10)$$

где

$$k = \sqrt[3]{\frac{3}{\pi} \frac{\varphi k_p m M \delta}{N_A d}} \quad \text{при } \bar{r} = 0,5 \quad (11a)$$

или

$$k = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{\varphi k_p m M \delta}{N_A d}} \quad \text{при } \bar{r} = 1 \quad (11b)$$

Переходя к конечным разностям, вместо уравнения (9) получим

$$\Delta N_n = \frac{R [\mu - \pi k^2 \sum_{i=0}^{n-1} N_i (n+1-i)^{\frac{1}{3}}] \beta}{[\mu - \pi k^2 \sum_{i=0}^{n-1} N_i (n+1-i)^{\frac{1}{3}}] \beta + \pi D_\mu \sum_{i=0}^{n-1} N_i (n+1-i)^{\frac{1}{3}}}, \quad (12)$$

где  $R=v_n \delta$ .

К окончанию  $n$ -го интервала времени суммарная поверхность латексных частиц

$$X_n = \pi k^2 \sum_{i=0}^{n-1} N_i (n+1-i)^{\frac{1}{3}}, \quad (13)$$

суммарный периметр всех частиц

$$Y_n = \pi k \sum_{i=0}^{n-1} N_i (n+1-i)^{\frac{1}{3}}, \quad (14)$$

общий объем латексных частиц

$$P_n = \frac{\pi}{6} k^3 \sum_{i=0}^{n-1} N_i (n+1-i), \quad (15)$$

число частиц

$$N_n = \sum_{i=0}^n \Delta N_i \quad (16)$$

Уравнение (12) имеет смысл, пока существуют мицеллы, т. е. пока  $\mu \gg X$ . При  $i=0 N, X$  и  $Y$  равны 0. Решение уравнений (12—16) проводилось на ЭВМ при варьировании  $\beta$  от 1 до  $10^{-4}$ ,  $\mu$  — от  $0,35 \cdot 10^5$  до  $3,08 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{мл H}_2\text{O}$ ;  $v_n$  — от  $0,5 \cdot 10^{13}$  до  $50 \cdot 10^{13} \text{ радикал/сек}\cdot\text{мл H}_2\text{O}$ ,  $k$  — от  $3 \cdot 10^{-7}$  до  $12 \cdot 10^{-7} \text{ см}$  и  $D_\mu$  — от  $2 \cdot 10^{-7}$  до  $6 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ , б принимали равной 1 сек. На рис. 1, 2 приведены зависимости числа и объема полимерно-

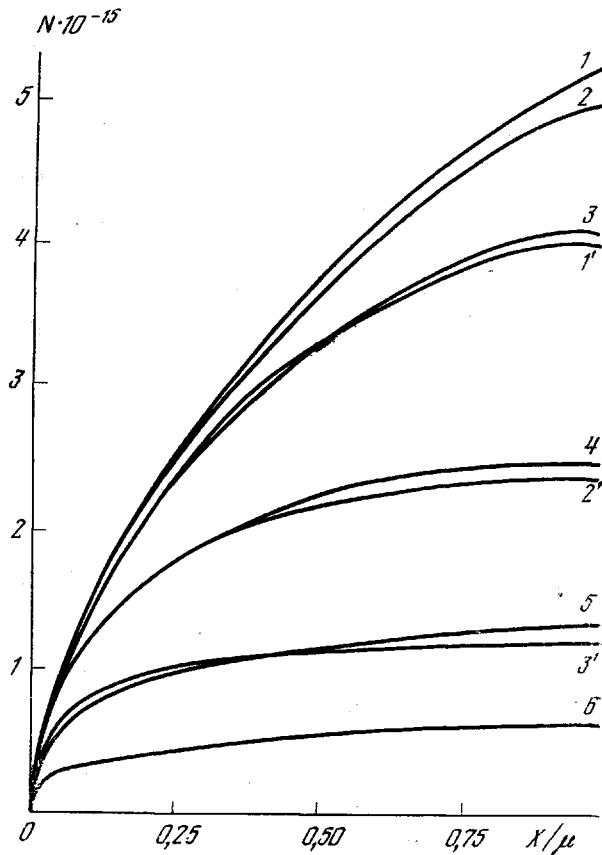


Рис. 1. Зависимость числа частиц от степени исчерпания мицеллярного эмульгатора

Здесь и на рис. 2 1 —  $\beta=1$  при  $D_\mu=2 \cdot 10^{-7}$ , 2 —  $\beta=1$  при  $D_\mu=4 \cdot 10^{-7}$ , 3, 4, 5, 6 —  $\beta=0,1, 0,01, 0,001, 0,0001$  соответственно при  $D_\mu=2 \cdot 10^{-7}$  и  $\beta=0,2, 0,02, 0,002, 0,0002$  при  $D_\mu=4 \cdot 10^{-7}$ ; 1', 2', 3' —  $\beta=1, 0,1$  и  $0,01$ , по данным работы [5];  $v_n=5 \cdot 10^{13} \text{ радикалов/сек}\cdot\text{мл H}_2\text{O}$ ,  $\mu=0,98 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{мл H}_2\text{O}$ ,  $k=6,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}$

мономерных частиц на мицеллярной стадии от степени исчерпания эмульгатора и времени, найденные по уравнениям (12), (15) и (16). Для сравнения приведены эти же зависимости, рассчитанные в работе [5] для случая, когда вероятности попадания радикала в частицу и мицеллу пропорциональны их поверхностям.

На рис. 2 показаны также значения  $P$ , полученные экспериментально. Условия эксперимента приведены в работе [9]. Видно, что значения  $N$  и  $P$ , рассчитанные при диффузионном подходе, выше, чем при кинетическом. При  $\beta=1$  число частиц, рассчитанное по уравнениям (12—16), в 1,25—1,3 раза больше, чем найденные в работе [5]. Это отношение несколько меньше, чем приведенное в работе [1] 1,43 для верхнего и нижнего предельных количеств частиц (уравнения (1) и (2)). Это связано с тем, что уравнение (1) не учитывает захват радикалов частицами, вклад которого становится заметным к концу мицеллярной стадии. Видно так-

же, что экспериментальным значениям  $P$  соответствуют  $\beta=1 \cdot 10^{-3}$  и  $2 \cdot 10^{-3}$  (при  $D_\mu=2 \cdot 10^{-7}$  и  $4 \cdot 10^{-7}$  см соответственно) и что зависимости, полученные при диффузионном подходе, практически совпадают с зависимостями, найденными при кинетическом подходе при условии, что значения  $\beta$  в первом случае ниже на порядок и в 5 раз (при  $D_\mu=2 \cdot 10^{-7}$  и

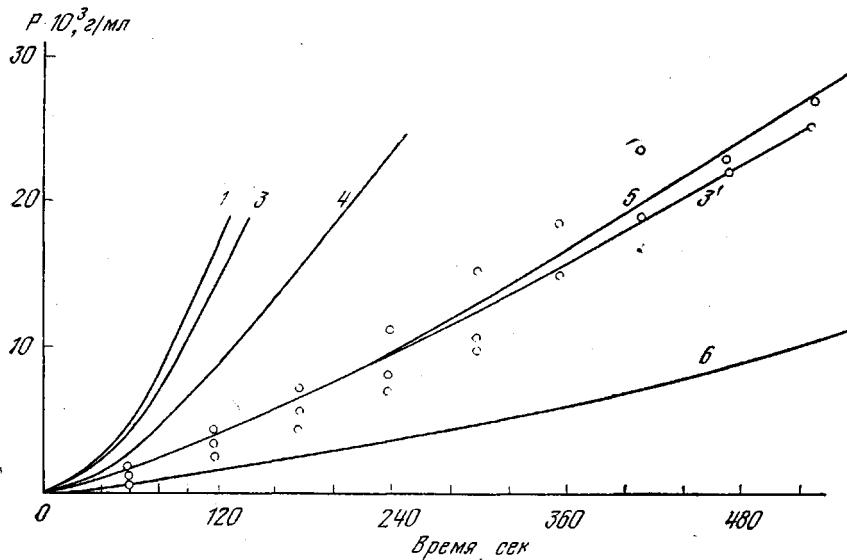


Рис. 2. Зависимость общего объема латексных частиц от времени (точки – экспериментальные данные)

$4 \cdot 10^{-7}$  см соответственно). При  $\beta \leq 0,1$  число частиц  $N$  к началу второй стадии с ошибкой, меньшей 10%, описывается уравнением

$$N = 0,023\mu^{0,6}R^{0,4}k^{-1,2}\beta^{0,25}D_\mu^{0,25}, \quad (17)$$

или с учетом значения  $k$  из уравнения (11а) при  $D_\mu=4 \cdot 10^{-7}$  см и  $\delta=1$  сек.

$$N = 0,93\mu^{0,6}v_a^{0,4}\beta^{0,25} \left( \frac{k_p m M_\Phi}{N_A d} \right)^{-0,4} \quad (18)$$

Таким образом, оба подхода позволяют удовлетворительно описать мицеллярную стадию эмульсионной полимеризации при выборе соответствующих значений  $\beta$ . Поскольку нет метода непосредственного определения  $\beta$ , на основании экспериментальных данных по кинетике мицеллярной стадии не представляется возможным судить о справедливости диффузионного или кинетического подходов. Однако имеются некоторые соображения в пользу кинетического подхода. Количество молекул, попадающих в единицу времени в частицу радиусом  $r$ , описывается уравнением [10]

$$Q = 4\pi r^2 c v \frac{1}{1 + (rv/D)}, \quad (19)$$

где  $c$  – концентрация диффундирующих молекул, молекул/см<sup>3</sup>,  $v$  – скорость перехода молекул через границу раздела, см/сек,  $D$  – коэффициент диффузии.

При  $rv/D \gg 1$  уравнение (19) переходит в уравнение Смолуховского и лимитирующей стадией является диффузия. При  $rv/D \ll 1$  процесс лимитируется скоростью перехода через границу раздела, и скорость поступления молекул в частицу пропорциональна поверхности частицы

$$Q = 4\pi r^2 c v \quad (20)$$

Если никаких препятствий к переходу молекулы (свободного радикала) через границу раздела нет, то  $v$  равна скорости, определяемой из газокинетической теории,  $v=10^3-10^4 \text{ см/сек}$ . При  $r=2 \cdot 10^{-7}-2 \cdot 10^{-6}$  (радиус мицеллы и латексной частицы соответственно) и  $D=10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$   $rv/D=10-10^3$ , т. е. процесс лимитируется диффузией. Однако имеется ряд факторов, которые могут затруднить адсорбцию свободного радикала мицеллами и латексными частицами, например: 1) если радикал и частица заряжены одноименным электрическим зарядом, то имеет место кулоновское отталкивание; 2) значительная часть поверхности частицы занята эмульгатором; 3) переход радикала из водной фазы в органическую связан с его дегидратацией. Если процесс дегидратации носит активированный характер, то процесс перехода замедляется.

Данных относительно скорости перехода свободного радикала из водного раствора в частицу в литературе не имеется. Однако можно оценить порядок величины  $v$  по данным о среднем времени пребывания молекулы бензола и других органических веществ в мицелле  $\tau_\mu$ . Согласно работам [11, 12],  $\tau_\mu$  составляет  $10^{-4}-10^{-5}$  сек. При концентрации бензола в воде  $c=10^{19} \text{ молекул/см}^3$  содержание бензола в мицелле равно  $0,26 \text{ г/мицеллы}$  [11], или при  $D_\mu=4 \cdot 10^{-7}$  в одной мицелле содержится  $\approx 50$  молекул бензола. Эти данные близки к приведенным в работе [13]. В течение 1 сек. мицеллу покидает  $50/\tau_\mu=5 \cdot 10^5-5 \cdot 10^6$  молекул бензола. В стационарном состоянии количество молекул, покидающих мицеллу, равно количеству молекул, входящих в мицеллу  $Q$ , а концентрация молекул вблизи мицеллы равна концентрации во всем объеме. Следовательно,  $Q=\pi D_\mu^2 cv=5 \cdot 10^5-5 \cdot 10^6$ , откуда  $v=0,1-1 \text{ см/сек}$ . Принимая, что  $v$  для свободного радикала не очень сильно отличается от  $v$  для молекулы бензола, и что условия перехода через границу раздела в случае мицеллы и латексной частицы мало отличаются между собой, найдем: для мицеллы  $rv/D=2 \cdot 10^{-7}(0,1-1)/10^{-5}=2(10^{-3}-10^{-2})$  и для латексной частицы  $rv/D=2 \cdot 10^{-6}(0,1-1)/10^{-5}=2(10^{-2}-10^{-1})$ , т. е. в обоих случаях  $rv/D \ll 1$  и скорость адсорбции радикалов частицами пропорциональна поверхности частиц в соответствии с уравнением (20). Оценим с учетом уравнения (20) среднее время пребывания свободного радикала в водной фазе на стадии постоянной скорости реакции. В соответствии с принципом Боденштейна — Семенова

$$v_n = \pi D_L^2 v c N + k_0 c^2, \quad (21)$$

где  $k_0$  — константа скорости обрыва цепи (принимается, что поток радикалов из латексных частиц в воду пренебрежимо мал [5, 14]). Откуда

$$c = -\frac{1}{2} \frac{\pi D_L^2 v N}{k_0} \pm \sqrt{\left(\frac{\pi D_L^2 v N}{2 k_0}\right)^2 + \frac{v_n}{k_0}}$$

или

$$c = \frac{1}{2} \frac{\pi D_L^2 v N}{k_0} \left( \sqrt{1 + \frac{4 v_n k_0}{(\pi D_L^2 v N)^2}} - 1 \right) \quad (22)$$

Принимая  $k_0=1 \cdot 10^8 \text{ л/моль \cdot сек}=1,6 \cdot 10^{-13} \text{ радикалов/см}^3 \cdot \text{сек}$ ,  $v_n=10^{12}-10^{14} \text{ радикалов/см}^3 \cdot \text{сек}$ ,  $N=10^{12}-10^{14} \text{ частиц/см}^3$ , получим:

$$\frac{4 v_n k_0}{(\pi D_L^2 v N)^2} = 2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-6} \ll 1$$

и, следовательно

$$c \approx \frac{1}{2} \frac{\pi D_L^2 v N}{k_0} \left( 1 + \frac{2 v_n k_0}{(\pi D_L^2 v N)^2} - 1 \right) = \frac{v_n}{\pi D_L^2 v N} \quad (23)$$

Таким образом, практически все свободные радикалы захватываются латексными частицами и взаимным обрывом радикалов в водном растворе

ре можно пренебречь. Среднее время «жизни» (пребывания) радикала в водном растворе равно

$$\tau_w = \frac{1}{\pi D_L^2 v N} = 2 \cdot 10^{-1} - 2 \cdot 10^{-4} \text{ сек.}$$

Время присоединения одного мономерного звена при полимеризации стирола в водном растворе  $\tau_{pw} = 1/k_p c \approx 9$  сек [15], т. е. в частицу попадает радикал, содержащий не более одного мономерного звена. Однако при полимеризации более растворимых в воде мономеров, и к тому же с большими значениями  $k_p$ , при соответствующих условиях (малые значения  $N$  и  $D_L$ ) в водной фазе могут успевать образовываться олигомерные радикалы с числом мономерных звеньев больше единицы.

Филиал Научно-исследовательского  
физико-химического института  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
21 XI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Smith, R. E. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592, 1948.
2. J. L. Gardon, J. Polymer Sci., 6, A1, 2853, 1968.
3. В. И. Елисеева, С. С. Иванчев, С. И. Кучанов, А. В. Лебедев, Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности, «Химия», 1976, гл. 2.
4. R. M. Fitch, M. B. Prensoil, J. Amer. Chem. Soc., 84, 935, 1961.
5. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., A15, 631, 1974.
6. J. Ugelstad, F. K. Hansen, Rubber Chem. and Technol., 49, 536, 1977.
7. M. Harada, M. Nomura, H. Kojima, W. Eguchi, S. Nagata, J. Appl. Polymer Sci., 16, 811, 1972.
8. M. Smoluchowski, Z. phys. Chem., 92, 129, 1918.
9. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Лагучева, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, 4, 173, 1970.
10. Е. А. Мелвин-Хьюз, Равновесие и кинетика реакций в растворах, «Химия», 1975, стр. 102.
11. T. Nakagawa, K. Tori, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 194, 143, 1964.
12. S. C. Wallace, J. K. Thomas, Radiation Res., 54, 49, 1973.
13. К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура, Коллоидные\* поверхностно-активные вещества, «Мир», 1966.
14. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, Р. М. Поздеева, Высокомолек. соед., A17, 1449, 1975.
15. В. И. Луховицкий, Высокомолек. соед., A15, 715, 1973.

---

#### TO THE CALCULATION OF KINETICS OF THE FIRST STAGE OF «IDEAL» EMULSION POLYMERIZATION

*Lukhovitsky V. I.*

Summary

The kinetics of the micellar stage of «ideal» emulsion polymerization is considered at the assumption that the adsorption rate of free radicals by micelles and latex particles is described by the Smolukhovsky equation. The dependencies obtained are approximately the same in form than those obtained earlier at the assumption of proportionality between the radical adsorption rate and the surface of particles. The experimental data do not allow to make a definite conclusion for the benefit of one of these assumptions. The data concerning average time when the molecules of organic substances are in a micelle, show for the benefit of the second assumption.

---