

УДК 541(64+127):542.952

© 1991 г. Н. В. Кожевников, М. Д. Гольдфейн, Б. А. Зюбин,
А. В. Трубников

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭМУЛЬСИОННОЙ
ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛАКРИЛАТА
С НЕКОТОРЫМИ ВОДОРАСТВОРIMYMI
МОНОМЕРАМИ**

Исследованы кинетика и механизм эмульсионной гомо- и сополимеризации метилакрилата с амидами акриловой и метакриловой кислот. Обнаруженные отличия констант сополимеризации эмульсионного процесса от реакции в растворе обусловлены изменениями концентраций сомономеров в зоне реакции. Акриламид незначительно влияет на скорость эмульсионной полимеризации, а метакриламид снижает ее вследствие замедления реакции в водной фазе. Зарождение полимерно-мономерных частиц осуществляется по различным механизмам, соотношение между которыми зависит от присутствия водорастворимых сомономеров и скорости инициирования. В определенном диапазоне концентраций персульфата аммония возможно существование в латексных частицах нескольких радикалов и возникновение гель-эффекта. Указанные особенности реакции приводят к зависимости кинетических порядков по эмульгатору и инициатору от условий проведения полимеризации.

Эмульсионная полимеризация мономеров с достаточно высокой растворимостью в воде характеризуется рядом особенностей, не согласующихся с классическими представлениями Смита и Эварта [1]. В настоящей работе изучены кинетика и механизм эмульсионной полимеризации метилакрилата (МА) (растворимость в воде 5,5%) и его сополимеризации с водорастворимыми акриламидом и метакриламидом (МАА) в отсутствие кислорода и в атмосфере воздуха.

Исследования проводили с применением дилатометрии, вискозиметрии, хроматографии (хроматограф «Цвет-101») и метода спектра мутности (спектрофотометр СФ-26). В качестве количественной характеристики скорости реакции использовали величину изменения относительного объема полимеризата за единицу времени. МА освобождали от стабилизатора, сушили и перегоняли при пониженном давлении в токе гелия. Акриламид, МАА и инициатор полимеризации — персульфат аммония (ПСА) очищали перекристаллизацией. В качестве эмульгаторов использовали лаурильсульфат натрия (ЛС) в виде пасты и сульфированный оксиэтилированный алкиленол С-10 с содержанием основного вещества соответственно 30 и 76,8%. Полимеризацию проводили при 50 и 60°. Суммарная концентрация мономеров в большинстве опытов составляла 20 мас.%, а МАА и акриламида — 1% от массы реакционной смеси (5% от массы мономеров).

Независимо от условий проведения процесса скорость сополимеризации МА с МАА ниже, чем гомополимеризации МА, причем при увеличении концентрации МАА происходит более значительное снижение скорости. В работе [2] такое влияние водорастворимого мономера объясняется частичным протеканием процесса в водной фазе, где его скорость ниже, чем в органической. Однако сополимеризация с водорастворимым мономером не всегда приводит к замедлению реакции. Например, присутствие акриламида практически не влияет на скорость эмульсионной полимеризации МА. Соотношения между скоростями эмульсионной гомополимеризации МА и его сополимеризации с МАА и акриламидом хорошо видно из экспериментальных данных, представленных на рисунках.

При полимеризации в растворе изменение скорости реакции в присутствии сомономера происходит вследствие замедления или ускорения ее отдельных стадий. В случае эмульсионной сополимеризации сомономер может оказывать влияние на топохимию процесса и число образующихся полимерно-мономерных частиц (ПМЧ).

Методом ингибирования нитроксильным радикалом 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилоксипиридин-1-оксилом, который полностью подавлял полимеризацию МА и сополимеризацию МА с МАА в обеих фазах реакционной системы, показано, что сомономер не влияет на скорость инициирования полимеризации.

При интерпретации кинетических закономерностей сополимеризации необходимо учитывать относительные активности сомономеров. Константы сополимеризации в эмульсии для системы МА – МАА, найденные по методу Келена – Тюдеша [3] и равные $r_1=1,0$ и $r_2=0,8$ (эмульгатор С-10, 0,4%), отличаются от их значений для реакции в гомогенном растворе: $r_1=2,0$ и $r_2=0,22$ [4], что может быть связано с особенностями топохимии эмульсионного процесса. Их сопоставление позволяет сделать вывод, что в условиях эмульсионной сополимеризации МА с МАА относительное содержание МАА в зоне реакции выше, чем в среднем в реакционной среде.

Найдено, что коэффициент распределения МАА между водой и МА равен 2,5 (20°), т. е. основная часть МАА находится в водной фазе. Поскольку МАА растворяется в МА значительно хуже, чем в воде, трудно ожидать возникновения его высокой концентрации в объеме латексной частицы, где осуществляется основной рост полимерной цепи. Однако реакция роста при сополимеризации может происходить в поверхностном слое. Такое предположение делалось при исследовании полимеризации акриловых мономеров [5], для которых характерна высокая скорость роста цепи, вследствие чего мономер, попадая в ПМЧ, не успевает проникнуть в ядро частицы. На основе такого предположения получает объяснение обнаруженное нами существование участка стационарной скорости на кинетических кривых эмульсионной полимеризации МА при концентрациях, меньших предела его растворимости в воде, т. е. в отсутствие капель мономера. Протекание полимеризации в поверхностном слое может быть вызвано также нерастворимостью мономера в своем полимере. Эта причина возможна в данном случае, так как сополимер МА – МАА значительно хуже, чем ПМА, растворим в органических растворителях. Наконец, преимущественно гидрофильный характер МАА и гидрофобный МА с их низкой взаимной растворимостью также обусловливают протекание сополимеризации в поверхностном слое латексной частицы, где может возникнуть высокая локальная концентрация МАА, относительное содержание которого в водной фазе значительно превышает общее заданное соотношение концентраций мономеров.

На основе найденных констант сополимеризации можно сделать вывод о составе сополимера, который должен состоять из беспорядочно чередующихся звеньев отдельных мономеров с преимущественным содержанием МА, особенно если учесть различия в исходных концентрациях МА и МАА.

Константы скорости реакций роста и обрыва цепи при полимеризации МА составляют: $k_p=518$, $k_o=3,55 \cdot 10^6$ л/моль·с; для МАА $k_p=800$, $k_o=16,5 \cdot 10^6$ л/моль·с (25°) [6]. Близость значений k_p при полимеризации обоих мономеров и предпочтительное участие в полимеризации МА приводят к тому, что скорость реакции роста при сополимеризации МА с МАА практически не отличается от скорости роста цепи при гомополимеризации МА. Константа k_o при полимеризации МАА почти в 5 раз выше, чем у МА. Кроме того, при сополимеризации мономеров разной полярности обычно наблюдается склонность к перекрестному обрыву благодаря эффектам переноса электрона [6]. Поэтому константа скорости перекрестного обрыва должна иметь еще более высокое значение, что и может являться причиной уменьшения скорости сополимеризации.

Однако обрыв цепи путем рекомбинации макрорадикалов при эмульсионной полимеризации затруднен из-за их пространственной изоляции. В рамках классических представлений обычно полагают, что обрыв расщущих цепей определяется не величиной константы скорости этой реакции, а частотой попадания первичных радикалов в ПМЧ. Тем не менее

в ряде случаев следует учитывать скорость бимолекулярного обрыва в частицах, а также обрыв олигомерных радикалов в водной фазе.

В работе [7] указывается, что вероятность такого обрыва при эмульсионной полимеризации достаточно велика лишь при высокой скорости инициирования в случае мономеров с низкой растворимостью в воде и малой величиной константы скорости роста цепи. Однако полу количественная оценка этой вероятности [7] представляется недостаточно строгой, чтобы на ее основе можно было делать однозначные выводы. К тому же в условиях сополимеризации гидрофобных и гидрофильных мономеров не выполняется основополагающее положение для проведенного в работе [7] анализа, согласно которому с увеличением степени полимеризации константа скорости вхождения радикала в частицу резко возрастает до диффузионно-контролируемого предела. При сополимеризации таких мономеров переход олигомерного радикала, содержащего звенья амида, из водной фазы в ПМЧ должен осуществляться с большими трудностями, чем при гомополимеризации. В результате увеличивается время жизни радикалов и возрастает роль квадратичного обрыва в водной фазе, что в свою очередь приводит к уменьшению числа частиц и скорости полимеризации. Действительно, было показано, что число латексных частиц N в единице объема эмульсии, полученной сополимеризацией МА с МАА, значительно меньше, чем при гомополимеризации МА.

Различную склонность МА и МАА к вхождению в мицеллы эмульгатора иллюстрирует тот факт, что полимеризация МА, полностью растворенного в воде ($[M] \leq 5\%$), в присутствии эмульгатора протекает как эмульсионная, а полимеризация МАА — как гомогенная.

Иные закономерности наблюдаются для системы МА — акриламид. Константы сополимеризации в растворе равны: $r_1 = 0,05$, $r_2 = 1,30$ [8]. При сополимеризации в эмульсии нами найдено, что $r_1 = 1,8$, $r_2 = 0,3$ (эмulsionator C-10, 0,4%). Следовательно, переход от реакции в растворе к реакции в эмульсии привел к изменениям, противоположным по сравнению с системой МА — МАА: r_1 значительно увеличилась, а r_2 — уменьшилась. Наблюдаемые различия указывают на то, что в зоне реакции относительное содержание акриламида ниже, чем в исходном составе. Этому выводу соответствует найденная величина константы распределения акриламида между водой и МА, равная 9,4 (20°). Из сравнения констант распределения следует, что концентрация амида в мицеллах, наполненных МА, или в ПМЧ при сополимеризации с акриламидом значительно меньше, чем с МАА.

Судя по значениям констант сополимеризации в эмульсионных условиях, сополимер МА — акриламид состоит в основном из звеньев МА. Поэтому, несмотря на то что для акриламида k_p значительно выше ($1,8 \cdot 10^4$ л/моль·с [6]), чем для МА, рост полимерных молекул при сополимеризации в латексных частицах должен проходить примерно с той же скоростью, что и в случае гомополимеризации МА. В водной фазе в присутствии акриламида следует ожидать образования олигомеров, содержащих больше амидных звеньев, чем при сополимеризации с МАА. Хотя акриламид, как и МАА, характеризуется высоким значением k_o ($14,5 \cdot 10^6$ л/моль·с [6]), скорость гомогенной полимеризации в его присутствии увеличивается.

Поскольку константы сополимеризации, определяемые для эмульсионных систем, часто являются эффективными величинами, зависящими не только от природы сомономеров, но и от условий и места проведения реакции, то изменение этих условий может влиять на состав мономеров в зоне реакции и соответственно на их кажущуюся относительную реакционную способность [9]. В связи с этим константы эмульсионной сополимеризации, в том числе и найденные в настоящей работе, характеризуют реакцию, протекающую лишь в данных конкретных условиях.

Важная информация о механизме эмульсионной полимеризации может быть получена при изучении зависимости скорости реакции от концентрации эмульгатора и инициатора. На рис. 1 представлены зависимости скорости гомо- и сополимеризации МА от концентрации С-10. Они

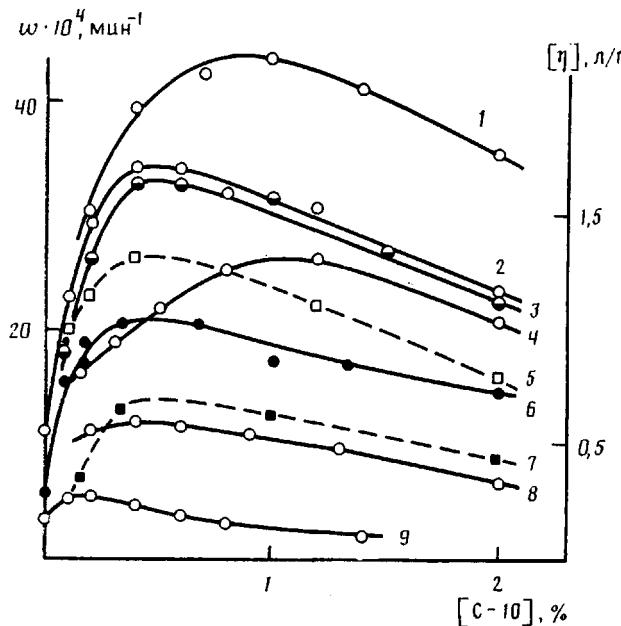


Рис. 1. Зависимости скорости эмульсионной гомо- (1, 2, 4, 8, 9) и сополимеризации МА с акриламидом (3) и МАА (6), а также характеристической вязкости полимеров МА (5) и сополимеров МА-МАА (7) от концентрации С-10 в отсутствие кислорода при 50° (4, 8) и 60° (1-3, 5-7, 9). [МА]=40 (1), 20 (2, 4, 5, 8), 19 (3, 6, 7) и 5% (9). [Акриламид]=[МАА]=1%; [ПСА]=0,10 (4) и 0,02% (1-3, 5-9)

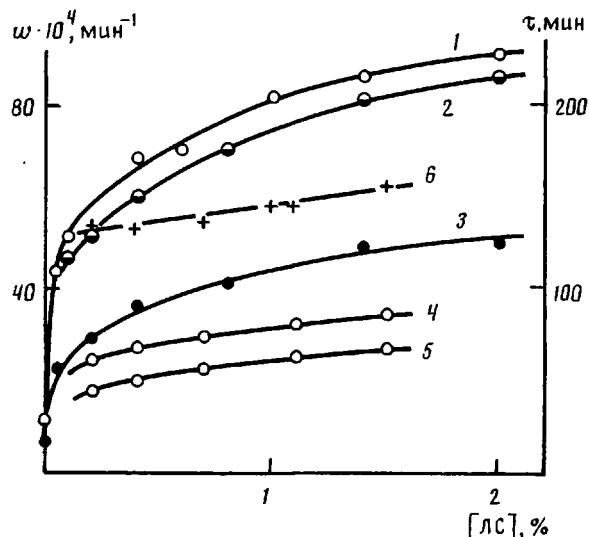


Рис. 2. Зависимости скорости (1-5) и индукционного периода (6) эмульсионной гомо- (1, 4-6) и сополимеризации МА с акриламидом (2) и МАА (3) в отсутствие кислорода (1-4) и в атмосфере воздуха (5, 6) от концентрации ЛС при 50° (4-6) и 60° (1-3). [МА]=20 (1, 4-6) и 19% (2, 3); [Акриламид]=[МАА]=1%; [ПСА]=0,02%

проходят через максимум, на положение которого практически не влияет наличие сомономера. Изменение концентрации эмульгатора влияет и на ММ полимера. Данная зависимость симметрична изменениям скорости реакции. Наблюдаемые эффекты, по-видимому, связаны с протеканием деградационной передачи цепи на эмульгатор. При этом число латексных частиц растет с повышением концентрации С-10 и тогда, когда скорость полимеризации начинает уменьшаться, что также указывает на ингибирующее влияние больших количеств эмульгатора С-10 на полимеризацию,

поскольку снижение скорости в данном случае происходит несмотря на увеличение числа ПМЧ. Обнаружена зависимость положения максимума от температуры, концентрации МА и инициатора, которая, по-видимому, обусловлена двойственной функцией С-10.

ММ сополимера МА – МАА меньше, чем у гомополимера. Так как скорости реакций роста цепи при гомо- и сополимеризации мало отличаются друг от друга, не должно быть существенных различий и в ММ полимеров. Однако если сополимеризация происходит в поверхностном слое, то увеличивается влияние эмульгатора как передатчика цепи.

В отличие от С-10 увеличение концентрации ЛС приводит к ускорению полимеризации во всем рассмотренном интервале концентраций, хотя и во все меньшей степени. Соотношение между скоростями гомо- и сополимеризации в присутствии эмульгатора ЛС такое же, как и с С-10 (рис. 2). Вместе с тем скорость полимеризации значительно выше. ЛС обладает более высокой по сравнению с С-10 мицеллообразующей способностью, на что указывает сопоставление числа латексных частиц в эмульсиях, полученных с этими эмульгаторами.

Аналогично протекает полимеризация и в атмосфере воздуха, но при этом реакции предшествуют индукционные периоды τ и наблюдается незначительное снижение скорости (рис. 2).

Из экспериментальных зависимостей были найдены порядки реакции по концентрации отдельных компонентов. Порядок реакции по эмульгатору n_e зависит от механизма зарождения ПМЧ, изменяясь от 0,6 при мицеллярном механизме до нуля при гомогенной нуклеации, когда образование ПМЧ происходит вследствие потери растворимости и выделения из раствора макрорадикалов, достигших достаточно больших размеров. Для полимеризации полярных мономеров с относительно высокой растворимостью в воде характерен низкий порядок по эмульгатору. В связи с этим можно было ожидать, что при сополимеризации с акриламидом или МАА n_e будет меньше, чем при гомополимеризации МА. Однако в случае МАА найдено обратное соотношение. Высокая скорость перекрестного обрыва цепи в присутствии МАА приводит к уменьшению скорости полимеризации в растворе, затрудняет образование ПМЧ по механизму гомогенной нуклеации и увеличивает n_e (рис. 3). Этот эффект наблюдается для обоих эмульгаторов на воздухе и в инертной атмосфере, причем величина n_e мало зависит от природы эмульгатора и наличия кислорода.

Звенья акриламида или МАА в полимерной цепочке, с одной стороны, затрудняют вхождение олигомерных радикалов в заполненную МА мицеллу или ПМЧ, с другой – увеличивают растворимость полимера в воде. Образующиеся в присутствии амидов макрорадикалы, по-видимому, теряют растворимость при более высокой степени полимеризации, чем в случае гомополимеризации.

Обнаружено, что порядок по эмульгатору зависит от температуры и концентрации инициатора (рис. 3). Уменьшение скорости инициирования увеличивает время жизни радикалов в водной фазе, создает условия для возникновения более длинных олигомеров и усиления роли гомогенной нуклеации, особенно в условиях высокой скорости роста цепи, наблюдаваемой при сополимеризации с акриламидом.

Весьма интересные результаты были получены при определении порядка реакции по концентрации инициатора n_i . Оказалось, что эта величина различна в зависимости от области использованных концентраций. При $[ПСА] > 10^{-3}\%$ зависимость скорости от $[ПСА]$ в логарифмических координатах представляется в виде ломаной линии (рис. 4). Концентрация инициатора, соответствующая точке перелома $[ПСА]_{т.п.}$, примерно одинакова для гомо- и сополимеризации, но зависит от температуры. При 60° $[ПСА]_{т.п.} = 0,025\%$, при $50^\circ - 0,1\%$. В области относительно низких концентраций инициатора ($< [ПСА]_{т.п.}$) n_i выше теоретически ожидаемой величины ($0,65$ с ЛС; $0,70 - 0,75$ с С-10). При повышении содержания инициатора в этой области концентраций увеличивается число латексных частиц в эмульсии и уменьшаются их размеры. Если полиме-

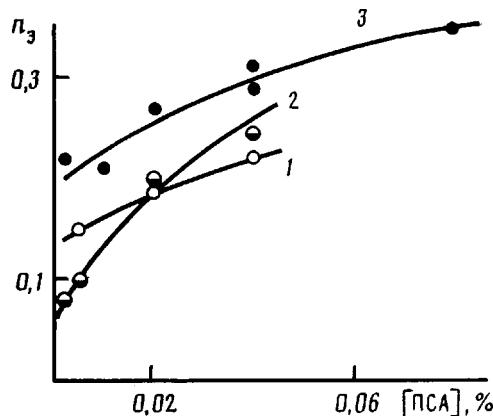


Рис. 3. Зависимости порядка реакции по эмульгатору ЛС от концентрации инициатора при эмульсионной гомо- (1) и сополимеризации МА с акриламидом (2) и МАА (3) в бескислородных условиях при 60°. [МА]=20 (1)
и 19% (2, 3); [Акриламид]=[МАА]=1%

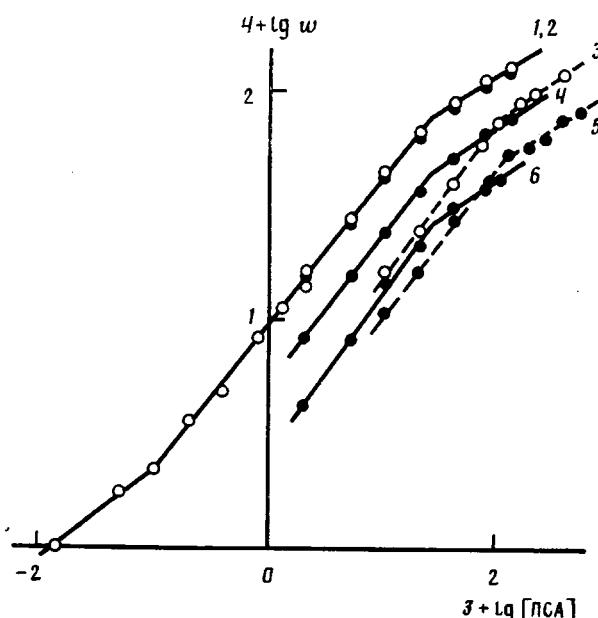


Рис. 4. Определение порядка реакции по инициатору для эмульсионной гомо- (1, 3) и сополимеризации МА с акриламидом (2) и МАА (4-6) в присутствии ЛС (1-5) и С-10 (6) в отсутствие кислорода (1, 2, 4, 6) и в атмосфере воздуха (3, 5) при 60° (1, 2, 4, 6) и 50° (3, 5). [МА]=20 (1, 3) и 19% (2, 4-6); [Акриламид]=[МАА]=1%

ризация протекает в присутствии кислорода, то одновременно резко сокращаются индукционные периоды (рис. 5). При относительно высоких концентрациях, больших $[ПСА]_{т.п.}$, зависимость скорости от $[ПСА]$ становится менее резкой ($n_i=0,3-0,4$) и число ПМЧ уменьшается. В ряде случаев наблюдается столь сильное уменьшение числа латексных частиц, что увеличение ПСА приводит даже к снижению скорости полимеризации. Возможно, этот эффект связан с тем, что в случае эмульсионной полимеризации полярных мономеров, для которых характерны высокая скорость реакции и низкая скорость адсорбции эмульгатора, рост общей поверхности ПМЧ происходит быстрее, чем сорбция эмульгатора. В результате после достижения некоторой предельной величины число ПМЧ перестает увеличиваться с ростом скорости инициирования или даже начинает снижаться вследствие флокуляции [2].

Завышенные значения порядка реакции по инициатору обычно связывают с увеличением среднего числа радикалов в частице \bar{n} [5]. Сущест-

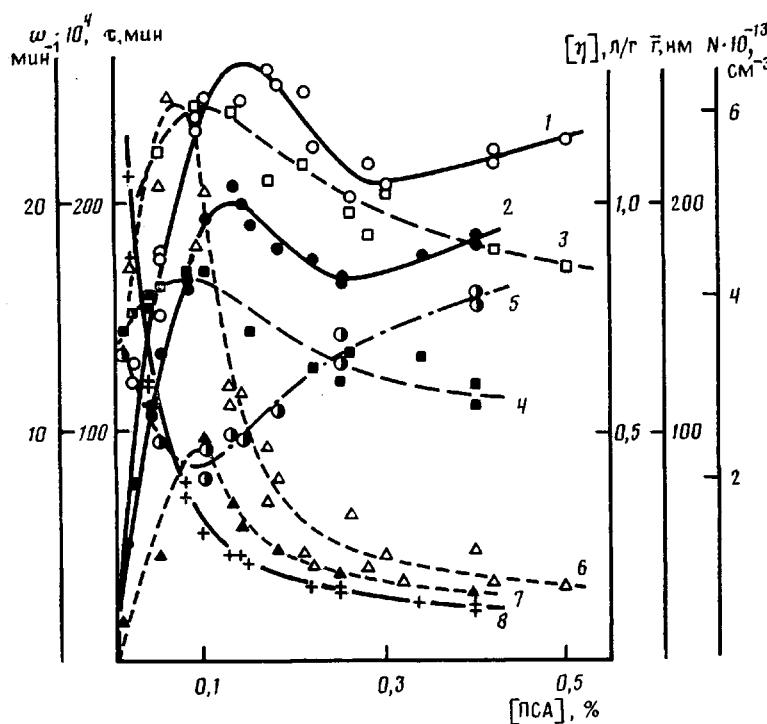


Рис. 5. Зависимости скорости (1, 2), характеристической вязкости полимера (3, 4), среднего радиуса (5), числа латексных частиц (6, 7) и индукционного периода (8) от концентрации инициатора при эмульсионной гомо- (1, 3, 6) и сополимеризации МА с МАА (2, 4, 5, 7, 8) в атмосфере воздуха при 50°. $[\text{МА}] = 20$ (1, 3, 6) и 19% (2, 4, 5, 7, 8); $[\text{МАА}] = 1\%$; $[\text{C-10}] = 1\%$

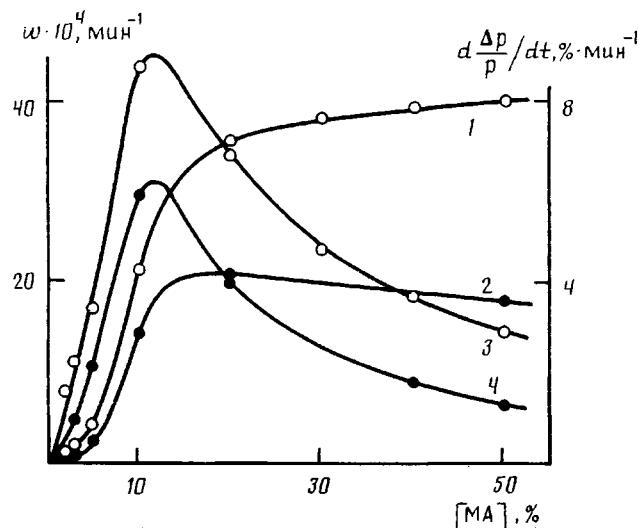


Рис. 6. Зависимости изменения относительных объема полимеризата (1, 2) и массы полимера (3, 4) за единицу времени от концентрации МА при эмульсионной гомо- (1, 3) и сополимеризации МА с МАА (2, 4) в бескислородных условиях при 60°. $[\text{МАА}] = 1\%$; $[\text{ПСА}] = 0,02\%$; $[\text{C-10}] = 0,4\%$

вование нескольких радикалов возможно лишь в частицах достаточно больших размеров, что имеет место в изученных эмульсиях. Кроме того, величина \bar{n} зависит от частоты попадания радикалов в ПМЧ. Повышение скорости инициирования вызывает увеличение среднего числа радикалов в частице и приводит к более высоким значениям n_n , причем эта величина зависит от природы эмульгатора. В присутствии С-10 она выше, так

как при этом образуются более крупные латексные частицы, чем в присутствии ЛС. Взаимодействие полимерных радикалов в ПМЧ осуществляется в условиях высокой вязкости, что обусловливает проявление гель-эффекта, в еще большей степени способствующего увеличению скорости полимеризации и n_a .

Поскольку вероятности сосуществования в латексной частице нескольких макрорадикалов и возникновения гель-эффекта определяются указанными факторами, противоположным образом зависящими от концентрации инициатора, должен существовать соответствующий этим условиям диапазон концентраций ПСА. Следовательно, зависимость скорости полимеризации от [ПСА] в логарифмических координатах должна иметь еще один излом, но уже в области малых концентраций инициатора. Такой ход кривой был получен при полимеризации МА с использованием концентраций [ПСА], различающихся почти на 4 порядка. При $[ПСА] < 10^{-4}$ % полимеризация характеризуется порядком по инициатору, близким к 0,4. Затем n_a возрастает до 0,64 и при $[ПСА] > 0,025$ % вновь уменьшается до 0,32 (рис. 4).

Подтверждением существования гель-эффекта служит необычная зависимость ММ полимера от [ПСА] (рис. 5). С увеличением содержания инициатора она вначале немного растет и лишь затем начинает уменьшаться, причем максимальная характеристическая вязкость наблюдается при $[ПСА] = [ПСА]_{\text{т.п.}}$. Такую зависимость можно объяснить усилением гель-эффекта при увеличении концентрации инициатора до $[ПСА]_{\text{т.п.}}$, который компенсирует возможное уменьшение ММ полимера вследствие увеличения скорости инициирования. Уменьшение ММ наблюдается лишь при переходе в область концентраций инициатора, в которой гель-эффект ослабевает.

Скорость эмульсионной полимеризации зависит также от содержания МА (рис. 6). При концентрациях МА, меньших предельной растворимости в воде, рост количества мономера в растворе увеличивает его концентрацию в ПМЧ и, следовательно, скорость полимеризации. Увеличение количества нерастворенного в воде мономера также приводит к росту скорости, но во все меньшей степени, а в случае сополимеризации с МАА при больших концентрациях МА наблюдается некоторое замедление реакции. Если в качестве меры скорости взять процент превращения мономера в полимер за единицу времени, то эта зависимость изображается в виде кривых с максимумом в области 10–15% МА как для гомо-, так и для сополимеризации. Обнаруженные зависимости находятся в противоречии с классической теорией эмульсионной полимеризации, но согласуются с данными других исследований [10], объясняющих экстремальную зависимость скорости от концентрации мономера на основе представлений о микроэмульгировании, которое также вносит определенный вклад в процесс формирования латексных частиц.

Авторы благодарят Т. В. Цыганову за измерения ММ образцов полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smith W. V., Ewart R. H. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 6. P. 592.
2. Елисеева В. И., Иванчев С. С., Кучанов С. И. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М., 1976. 238 с.
3. Kelen T., Tüdös F. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
4. Хэм Д. Сополимеризация. М., 1971. 616 с.
5. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. Л., 1985. 280 с.
6. Багдасарян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. М., 1966. 300 с.
7. Hawkett B. S., Napier D. H., Gilbert R. G. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. № 12. P. 3173.
8. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. 1224 с.
9. Иванчев С. С., Багдасарян Г. Г., Павлюченко В. Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 3. С. 653.
10. Грицкова И. А., Малюкова Е. Б., Симакова Г. А., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 14.

N. V. Kozhevnikov, M. D. Gol'dfein, B. A. Zyubin,
A. V. Trubnikov

KINETIC FEATURES OF EMULSION
HOMO- AND COPOLYMERIZATION OF METHYL ACRYLATE
WITH SOME WATER-SOLUBLE MONOMERS

S u m m a r y

Kinetics and mechanism of emulsion homo- and copolymerization of methyl acrylate with acryl- and methacrylamide has been studied. The observed difference in copolymerization constants for emulsion and solution processes is related with the changes of comonomers concentrations in the reaction zone. Acrylamide slightly affects the rate of emulsion polymerization, while methacrylamide decreases it as a result of reaction retardation in the aqueous phase. Polymer-monomer particles arise following different mechanisms in the proportion dependent on the presence of water-soluble comonomers and on the rate of initiation. For some range of ammonium persulfate concentrations the coexistence of several radicals in latex particles and appearance of the gel effect are possible. Such features of a process result in the dependence of kinetic orders towards an emulsifier and an initiator on conditions of polymerization.