

УДК 541(515+64):542.952

© 1992 г. В. А. Каминский, Г. И. Литвиненко

**ДЕСОРБЦИЯ РАДИКАЛОВ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Решена задача о десорбции коротких радикалов, образованных в результате реакции передачи цепи, из полимерно-мономерных частиц. Рассчитан коэффициент десорбции и определена зависимость среднего числа радикалов в частице от ее размера, константы передачи цепи и растворимости мономера в воде. Показано, что десорбция практически не влияет на среднее число радикалов при эмульсионной полимеризации таких мономеров, как стирол и метилметакрилат, но ее необходимо учитывать при описании полимеризации винилхлорида и винилацетата. Показано также, что опубликованные ранее расчеты коэффициента десорбции неверны и дают сильно завышенные значения этого коэффициента для частиц малого размера.

Одним из важных параметров в эмульсионной полимеризации (ЭП) является среднее число радикалов в частице \bar{n} . Начиная с работ Смита и Эварта [1, 2], в зависимости от соотношения времени обрыва двух радикалов в полимерно-мономерной частице (ПМЧ), времени инициирования, т. е. времени между двумя последовательными попаданиями радикалов в ПМЧ и времени выхода радикалов из частиц в воду принято выделять следующие предельные случаи по среднему числу радикалов в ПМЧ: 1) $\bar{n} = 0,5$ — приближение быстрого обрыва в отсутствие выхода; 2) $\bar{n} >> 0,5$ — случай, соответствующий переходу от эмульсионной полимеризации к полимеризации в масле; 3) $\bar{n} \ll 0,5$ реализуется, когда высока вероятность выхода радикалов в воду.

Эти предельные случаи приводят к различным зависимостям скорости ЭП от концентраций ПМЧ, инициатора и эмульгатора, а также к различной форме кривых зависимости конверсия — времени. Первый случай реализуется, как правило, при ЭП стирола, второй более характерен для полимеризации метилметакрилата (ММА). В то же время процесс получения методом ЭП таких промышленно важных полимеров, как ПХВ и ПВА, не может быть количественно описан без учета десорбции.

Для монодисперсной системы частиц объема V их распределение N_n по числу радикалов n ($\bar{n} = \sum n N_n / N$; $N = \sum N_n$) в общем случае описывается квазистационарной системой уравнений [1, 2]

$$\begin{aligned} \frac{dN_n}{dt} = j(N_{n-1} - N_n) + k_d [(n+1)N_{n+1} - nN_n] + \\ + \frac{k_t}{2V} [(n+1)(n+2)N_{n+2} - n(n-1)N_n] = 0 \end{aligned} \quad (1)$$

В системе (1) k_t — константа скорости обрыва двух радикалов, j и k_d —

формально введенные поток радикалов в частицу и коэффициент десорбции (отнесенный к одному радикалу поток из частицы) соответственно.

Решение системы (1) при произвольных значениях параметров j , k_d , k_t и V получено О'Тулом [3]

$$\bar{n} = \frac{a}{4} \frac{I_m(a)}{I_{m-1}(a)}, \quad (2)$$

где $a^2 = 16jV/k_t$, $m = 2k_dV/k_t$, $I_m(a)$ — модифицированная функция Бесселя порядка m . Однако соотношение (2) дает явное выражение для \bar{n} лишь при отсутствии выхода ($k_d = 0$). При $k_d \neq 0$ поток j , а через него и параметр a , сами зависят от \bar{n} . Действительно, поток j находится из уравнения материального баланса по радикалам в водной фазе, которое, если пренебречь обрывом радикалов в воде, что практически всегда справедливо для ЭП, имеет вид

$$\rho + k_d\bar{n}N = jN \quad (3)$$

Здесь ρ — скорость образования радикалов при распаде инициатора в воде, $\rho = fk_t[\Pi]_w$.

Замкнутое выражение для \bar{n} при $k_d \neq 0$ было получено Угельштадом [4], который показал, что в том случае, когда влияние десорбции существенно, \bar{n} заметно меньше 0,5 и вместо полной системы уравнений (1) можно ограничиться рассмотрением системы уравнений для N_0 и N_1

$$\begin{aligned} \frac{dN_0}{dt} &= j(N_1 - N_0) + k_dN_1 = 0 \\ N_1 + N_0 &= N \end{aligned} \quad (4)$$

В этом приближении выражение для \bar{n} имеет вид [5]

$$\bar{n} = (1 + \sqrt{1 + 2k_dN/\rho})^{-1} \quad (5)$$

При $k_d \ll \rho/N$ из уравнения (5) получим $\bar{n} \approx 0,5$ (медленная десорбция), а при $k_d \gg \rho/N$ имеем $\bar{n} = (\rho/2k_dN)^{1/2} \ll 0,5$ (быстрая десорбция).

Для количественного описания кинетики ЭП в условиях десорбции необходимо определить k_d . Следует иметь в виду, что k_d не является независимым кинетическим параметром, поскольку вероятность десорбции зависит от соотношения времени достижения радикалом поверхности ПМЧ и времени его вырастания до длины, когда выход становится невозможным. Ясно, что данное соотношение определяется размером частицы, коэффициентом диффузии, а также скоростью роста цепи. Поэтому выражение (5) для \bar{n} , являющееся решением упрощенной системы уравнений (4), не может быть непосредственно использовано.

В литературе предпринят ряд попыток определить k_d [4—9]. Обычно предполагается, что выходить из частицы могут только короткие радикалы, в предельном случае — имеющие всего одно мономерное звено, так как гидрофобность олигомеров резко возрастает с увеличением числа мономерных звеньев. Росту числа коротких радикалов способствуют реакции передачи цепи (на мономер или передатчик). Угельштадом [5] получено для k_d выражение

$$k_d = \frac{k_m}{k_p} \frac{3D_w}{R^2(\gamma + D_w/D_p)}, \quad (6)$$

в котором k_m — константа скорости передачи цепи на мономер, D_w и D_p — коэффициенты диффузии радикалов в воде и ПМЧ, R — радиус частицы, γ — коэффициент распределения радикалов между органической и водной фазами. Несколько отличное выражение получено Номурай [6, 7].

$$k_d = \frac{k_m}{k_p} K_0 \frac{k_p [M]_p}{k_p [M]_p + K_0 \bar{n}}, \quad (7)$$

где $K_0 = 3D_w/R^2(y + 2D_w/D_p)$. Не останавливаясь на критике подходов к выводу этих выражений, отметим, что они не могут считаться удовлетворительными. Действительно, если происходит десорбция короткого радикала, образованного, например, в результате передачи цепи на мономер, очевидно, что поток радикалов из частицы не может быть выше скорости их образования, т. е. $k_d \leq k_m[M]$. В то же время в выражениях (6) и (7) при уменьшении размера частицы k_d стремится к бесконечности, а не к максимальному значению $k_m[M]$. Тем не менее в большом числе работ (например, работы [10–13]), посвященных математическому моделированию процессов ЭП таких мономеров, как BX и BA, для k_d используется именно выражение (6).

Применим последовательный диффузионный подход для определения коэффициента десорбции и расчета \bar{n} . Напомним сначала, что в отсутствие десорбции для монодисперсной системы частиц поток радикалов в ПМЧ равен отношению скорости инициирования к концентрации частиц $j = \rho/N$, поэтому детального рассмотрения диффузионной задачи о распределении радикалов внутри и вне ПМЧ не требуется. Если же система частиц не монодисперсна, а распределение ПМЧ по объему V характеризуется функцией $N(V)$, диффузионный поток радикалов в ПМЧ радиуса R $j = 4\pi D_w R^2 \frac{dC}{dr} \Big|_{r=R}$ определяется из решения квазистационарного уравнения диффузии для концентрации радикалов в водной фазе $D_w \Delta C = 0$ с граничными условиями на поверхности частицы: $C(R) = 0$ (полное поглощение) и на бесконечности $C(R = \infty) = C_0$ (здесь и далее предполагается, что система разбавлена, т. е. расстояние между частицами много больше их среднего размера). При этом концентрация C_0 находится из уравнения материального баланса

$$\rho = \int j(V) N(V) dV = 4\pi D_w C_0 \int (3V/4\pi)^{1/3} N(V) dV$$

Окончательно в этом случае поток радикалов в частицу равен

$$j(V) \equiv 4\pi D_w R C_0 = \rho V^{1/3} / \int V^{1/3} N(V) dV$$

независимо от того, имеются внутри нее радикалы или нет.

Если же на границе раздела фаз ПМЧ — вода нет полного поглощения радикалов, что и означает возможность их выхода из частиц в воду, для определения потоков необходимо уже решать и внутреннюю диффузионную задачу. Если в частице дополнительно протекают химические реакции передачи цепи, скорость которых пропорциональна числу радикалов в ПМЧ \bar{n} , профиль концентрации радикалов (а, точнее, плотность вероятности, так как $\bar{n} \leq 1$) внутри частицы будет зависеть от числа радикалов в ней. Таким образом, и диффузионные потоки в частицы с разным числом радикалов будут разными.

Предположим, что выходить в воду могут все олигомеры, степень полимеризации i которых меньше некоторой критической длины i_c , составляющей малую долю от средней длины цепи. Рассмотрим сначала монодисперсную систему частиц. Пусть N_n — концентрация ПМЧ с n длинными радикалами ($i > i_c$). Обозначим $P_n(i, r)$ — плотность вероятности нахождения короткого радикала длины $i < i_c$ в такой частице на расстоянии r от центра, а $W_n(i, r)$ — плотность вероятности нахождения такого радикала в воде на расстоянии r от центра ПМЧ. Естественно, доля коротких радикалов в ПМЧ мала ($\int P_n dr \sim k_m n/k_p \ll 1$), поэтому можно пренебречь вероятно-

стью нахождения в частицах одновременно двух коротких радикалов, а полная концентрация частиц с n радикалами (длинные + короткий) равна

$$N_{n-1} \int \sum_{i=1}^{i_c} P_{n-1}(i, r) dr + N_n \left(1 - \int \sum_{i=1}^{i_c} P_n(i, r) dr \right) \approx N_n$$

В этих предположениях система уравнений для расчета N_n имеет вид

$$\frac{dN_n}{dt} = \sum_{i=1}^{i_c} [j_{n-1}(i) N_{n-1} - j_n(i) N_n] + \frac{k_t}{2V} [(n+1)(n+2) N_{n+2} - n(n-1) N_n] = 0, \quad (8)$$

где потоки $j_n(i) = \pi D_{p,i} R^2 \frac{dP_n}{dr}|_{r=R}$ и $k_t = 4\pi D_{w,i} R^2 \frac{dW_n}{dr}|_{r=R}$ находятся из решения диффузионной задачи:

внутри частицы

$$\begin{aligned} \frac{\partial (N_n P_n(i, r))}{\partial t} &= D_{p,i} N_n \Delta P_n(i, r) - k_p [\text{M}]_p N_n [P_n(i, r) - P_n(i-1, r)] + \\ &+ \frac{k_t}{2V} [(n+1)(n+2) N_{n+2} W_{n+2}(i, r) - n(n-1) N_n W_n(i, r)] - \\ &- \frac{k_t'}{V} n N_n W_n(i, r) + \frac{k_m [\text{M}]_p}{V} (n+1) N_{n+1} \delta_{i,1} = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

и вне ее

$$\begin{aligned} \frac{\partial (N_n W_n(i, r))}{\partial t} &= D_{w,i} N_n \Delta W_n(i, r) - k_p [\text{M}]_w N_n [W_n(i-1, r) - \\ &- W_n(i, r)] = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

с граничными условиями при $r = R$

$$\begin{aligned} P_n(i, R) &= \gamma_i W_n(i, R) \\ D_{p,i} \frac{dP_n}{dr} &= D_{w,i} \frac{dW_n}{dr} \end{aligned} \quad (11)$$

При $r = \infty$ плотности вероятности $W_n(i, r)$ равны невозмущенным значениям C_i , которые рассчитываются из уравнений баланса

$$\rho \delta_{i,1} - k_p [\text{M}]_w (C_{i-1} - C_i) = \sum_n j_n(i) N_n,$$

где C_i — средние по объему концентрации коротких радикалов:

$$C_i = \int_R^{r \gg R} W_n(i, r) dr / \left(\frac{4\pi}{3} (r^3 - R^3) \right)$$

Для разбавленных систем $C_i \approx C_r$.

В формулах (9)–(11) $D_{p,i}$ и $D_{w,i}$ — коэффициент диффузии радикала длины i в частице и воде соответственно, k_t' — константа обрыва короткого радикала с длинным, γ_i — коэффициент распределения радикалов длины i между ПМЧ и водной фазой (для $i > i_c$, $\gamma = \infty$). В выражении (9) принято, что длинные радикалы в среднем равномерно распределены по объему частиц. В системе (9) можно пренебречь обрывом короткого радикала по сравнению с его ростом, поскольку даже для очень маленьких частиц радиусом $R \sim 20$ нм $\frac{k_t'}{V} n \ll k_p [\text{M}]$ вплоть до очень больших n .

Система уравнений (9)–(10) в общем виде громоздка, содержит большое число неизвестных параметров и не поддается аналитическому решению. Рассмотрим предельный случай, когда можно пренебречь выходом всех радикалов, кроме мономерного (т. е. $i_c = 1$, $\gamma_i = \gamma$, $\gamma_i = \infty$ для всех $i > 1$). Ограничимся случаем, когда десорбция наиболее существенно влияет на среднее число радикалов — приближением быстрого обрыва. Переход к нему в уравнениях (8)–(10) осуществляется, как и в уравнениях (1) Смита и Эварта, формальной заменой



Для этого предельного случая система (8) принимает вид

$$\frac{dN_0}{dt} = j_1 N_1 - j_0 N_0 = 0, \quad (8')$$

а уравнения (9) и (10) — соответственно

$$D_p N_0 \Delta P_0 - k_p [M]_p N_0 P_0 + k_m [M]_p N_1 / V = 0 \quad (9')$$

$$\begin{aligned} D_p N_1 \Delta P_1 - k_p [M]_p N_1 P_1 &= 0 \\ D_w \Delta W_0 - D_w \Delta W_1 &= 0, \end{aligned} \quad (10')$$

причем в выражении (10') пренебрегаем также полимеризацией в воде. Из решения системы (9')–(10') с учетом граничных условий (11) найдем

$$\begin{aligned} P_0(r) &= \frac{k_m N_1}{k_p V N_0} + \frac{R}{r} \frac{\operatorname{sh} \lambda r}{\operatorname{sh} \xi} \frac{\gamma C_1 - k_m N_1 / k_p V N_1}{1 + \gamma \frac{D_p}{D_w} (\xi \operatorname{cth} \xi - 1)} \\ P_1(r) &= \frac{R}{r} \frac{\operatorname{sh} \lambda r}{\operatorname{sh} \xi} \frac{\gamma C_1}{1 + \gamma \frac{D_p}{D_w} (\xi \operatorname{cth} \xi - 1)}, \end{aligned} \quad (12)$$

где $\lambda^2 = k_p [M]_p / D_p$, $\xi = \lambda R$. Соответственно для потоков радикалов в частицы из формулы (12) получим

$$\begin{aligned} j_0 &= \frac{4\pi D_w R (\gamma C_1 - k_m N_1 / k_p V N_0)}{\gamma + \frac{D_w}{D_p} (\xi \operatorname{cth} \xi - 1)^{-1}} \\ j_1 &= - \frac{4\pi D_w R \gamma C_1}{\gamma + \frac{D_w}{D_p} (\xi \operatorname{cth} \xi - 1)^{-1}} \end{aligned} \quad (13)$$

Значение C_1 и среднее число радикалов $\bar{n} = N_1 / N$ определим из соотношения (8') и уравнения материального баланса

$$\rho = j_0 N_0 + j_1 N_1$$

Окончательно для \bar{n} получаем

$$\bar{n} = (1 + \sqrt{\varphi + 1})^{-1}, \quad (14)$$

где

$$\varphi = \frac{N}{\rho} \frac{k_m}{k_p} \frac{6D_w}{R^2} \left(\gamma + \frac{D_w}{R_p} (\xi \operatorname{cth} \xi - 1)^{-1} \right).$$

Выражение для коэффициента десорбции можно теперь найти, сравнивая выражения (14) и (5), либо, переписав систему (8') в виде (4). Получим при этом $j = j_1$ и

$$k_d = \frac{k_m}{k_p} \frac{3D_w}{R^2} \left(\gamma + \frac{D_w}{D_p} (\xi \operatorname{cth} \xi - 1)^{-1} \right) \quad (15)$$

Это же выражение для k_d можно получить с помощью другого подхода, справедливого в силу линейности рассматриваемых уравнений диффузии. Можно независимо рассмотреть задачу о необратимом поглощении частицами радикалов из водной фазы (тогда $j_0 = j_1 \equiv j$ и определяется из уравнения баланса (3)) и задачу о вероятности выхода короткого радикала, образовавшегося в результате передачи цепи, имеющую вид

$$\begin{aligned} D_p \Delta P - k_p [M]_p P + k_m [M]_p / V &= 0 \\ D_w \Delta W &= 0 \end{aligned}$$

Границные условия при $r = R$: $P(R) = \gamma W(R)$ и $D_p \frac{dP}{dr} = D_w \frac{dW}{dr}$ и при $r = \infty$: $W = 0$. Здесь $P(r)$ — плотность вероятности нахождения короткого радикала на расстоянии r от центра в частице с одним радикалом (неважно, коротким или длинным). Коэффициент десорбции при этом определяется как $k_d = 4\pi D_p R \frac{dP}{dr} \Big|_{r=R}$.

Такая задача рассмотрена в работе [8], в которой, однако, для \bar{n} и k_d получен неправильный результат из-за использования неверного определения коэффициента десорбции. Отметим, что аналогичное ошибочное определение k_d использовано и ранее [5].

Проанализируем выражение (15). Если размер частиц мал, т. е. $\xi \ll 1$, то $(\xi \operatorname{cth} \xi - 1)^{-1} \sim 3/\xi^2$ и $k_d \approx \frac{3k_m}{k_p} \frac{D_w}{R^2} (\gamma + 3D_w/k_p [M]_p R^2)^{-1}$. Для частиц очень малого размера а также при не очень высоком значении коэффициента распределения γ , т. е. при $R \ll (3D_w/\gamma k_p [M]_p)^{1/2}$, k_d , как и следовало ожидать, стремится к предельному значению, $k_d \rightarrow k_m [M]_p$. Для крупных частиц ($\xi \gg 1$) $(\xi \operatorname{cth} \xi - 1)^{-1} \sim \xi^{-1}$ и соответственно k_d убывает с ростом размера как $k_d \sim \frac{k_m}{k_p} \frac{3D_w}{\gamma R^2}$. Приведем характерные значения среднего числа радикалов в частицах для разных мономеров, отличающихся своей растворимостью в воде и константами передачи цепи на мономер. Поскольку точные значения D_p и D_w неизвестны, примем по порядку величины для всех систем $D_w = 10^{-5}$ см²/с, $D_p = 10^{-7}$ см²/с. Для отношения N/ρ взято типичное значение $N/\rho = 10$ с. Принято также, что коэффициент распределения коротких радикалов между фазами γ равен коэффициенту распределения мономера. Значения констант скорости реакций и коэффициентов распределения γ взяты из работы [14].

Из табл. 1 видно, что \bar{n} определяется главным образом не растворимостью, а отношением k_m/k_p . Так, хотя растворимости BX и MMA довольно близки,

Таблица 1

Среднее число радикалов в ПМЧ для разных полимеризующихся систем

Мономер	γ	k_p , л/моль · с	k_m/k_p	$[M]_p$, моль/л	\bar{n} при R	
					30 нм	50 нм
Стирол	1080	200	$3 \cdot 10^{-5}$	5,4	0,45	0,47
MMA	47	500	$1 \cdot 10^{-5}$	7,0	0,44	0,44
BX	55	10^4	$6 \cdot 10^{-4}$	6,0	0,05	0,07
BA	25	$2,6 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-4}$	7,6	0,11	0,13

Таблица 2

Зависимость параметра $Y = \frac{k_d}{k_m[M]_p}$ и среднего числа радикалов \bar{n} в частице от ее размера

Мономер	Параметр	Значения Y и \bar{n} при ξ						Расчет по работе
		0,1	0,5	1	5	10	15	
Стирол $\alpha = 0,23$	$\frac{Y}{\bar{n}}$	0,99 0,44	0,73 0,45	0,40 0,47	0,26 0,50	$7 \cdot 10^{-3}$ 0,50	$3 \cdot 10^{-3}$ 0,50	Настоящая работа
	$\frac{Y}{\bar{n}}$	56 0,14	2,3 0,39	0,56 0,46	0,23 0,50	$6 \cdot 10^{-3}$ 0,50	$2,5 \cdot 10^{-3}$ 0,50	[5]
	$\frac{Y}{\bar{n}}$	85 0,12	2,7 0,38	0,66 0,46	0,27 0,50	$7 \cdot 10^{-3}$ 0,50	$3 \cdot 10^{-3}$ 0,50	[8]
ВХ $\alpha = 1,82$	$\frac{Y}{\bar{n}}$	1,0 0,036	0,94 0,037	0,8 0,04	0,15 0,09	0,045 0,15	0,021 0,20	Настоящая работа
	$\frac{Y}{\bar{n}}$	$194 \cdot 10^{-3}$ 2,7	7,7 0,013	1,94 0,026	0,08 0,12	0,021 0,20	0,01 0,26	[5]
	$\frac{Y}{\bar{n}}$	$440 \cdot 10^{-3}$ 1,8	$16,0 \cdot 10^{-3}$ 9	4,03 0,018	0,18 0,08	0,048 0,14	0,022 0,20	[8]

среднее число радикалов в ПМЧ при полимеризации ММА даже для частиц малого размера близко к 0,5, в то время как при полимеризации ВХ \bar{n} может быть значительно ниже 0,5. Отметим, что значения \bar{n} при ЭП таких мономеров, как ВХ, рассчитанные по формулам (14) и (15), хотя и меньше 0,5, все же значительно превышают \bar{n} , рассчитанные с использованием для k_d выражений (6) и (7).

Чтобы оценить отличие значений коэффициента десорбции, определенного в настоящей работе и в работах [5, 8], представим k_d в единообразном виде как функцию параметра ξ

$$\frac{k_d}{k_m [M]_p} = \begin{cases} \frac{3\alpha}{(1 + \alpha)\xi^2} [5] \\ \frac{3\alpha}{\xi^2(1 + \alpha)\xi^2 + 3 - 3\xi \operatorname{cth} \xi} [8] \\ \frac{3\alpha}{\xi^2(\xi \operatorname{cth} \xi - 1)} \\ \frac{3\alpha}{\xi^2(1 + \alpha)(\xi \operatorname{cth} \xi - 1)^{-1}} [\text{настоящая работа}], \end{cases}$$

где $\alpha = D_w/\gamma D_p$. В табл. 2 приведены значения параметра $Y = k_d/k_m[M]_p$ и \bar{n} , рассчитанные для разных значений безразмерного радиуса частицы ξ . Видно, что при $\xi \leq 1$, а именно эта область представляет наибольший интерес с практической точки зрения, значения коэффициента десорбции, определенные в работах [5, 8], существенно превышают предельно возможное $k_m[M]$, что противоречит физическому смыслу. При $\xi > 5-10$ (что соответствует, например, для стирола радиусу $R > 65$ нм) разные подходы дают практически одинаковые значения k_d и \bar{n} , однако в этой области значений ξ применение приближения быстрого обрыва, по крайней мере для стирола, может оказаться уже неоправданным.

Отметим, что приведенные выше результаты справедливы в предположении, что перенос радикалов в водной фазе к частицам происходит за счет молекулярной диффузии. В действительности ЭП осуществляется в условиях турбулентного перемешивания, а молекулярная диффузия реализуется лишь в пределах диффузационного слоя, толщина δ которого определяется интенсивностью перемешивания. Можно считать, что вне диффузационного слоя происходит идеальное перемешивание. Отличие данного случая от рассмотренного выше сводится к замене граничного условия для плотности вероятности $W_n = C_1$ при $r = \infty$ таким же при $r = R + \delta$, что приводит к замене y в выражении (15) на $y\delta/(R + \delta)$. При этом характер зависимости k_d от размера частиц, растворимости и других параметров не изменяется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smith W. V., Ewart R. H. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 592.
2. Smith W. H., Ewart R. H. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 70. № 11. P. 3695.
3. O'Toole J. T. // J. Appl. Polym. Sci. 1965. V. 9. № 4. P. 1291.
4. Ugelstad J., Mork P. C., Aasen J. O. // J. Polym. Sci. A. 1967. V. 5. № 9. P. 2281.
5. Ugelstad J., Hansen F. K. // Rubber Chem. and Technology. 1976. V. 49. № 3. P. 536.
6. Nomura M., Harada M., Eguchi W., Nagata S. // J. Appl. Polym. Sci. 1971. V. 15. № 2. P. 675.
7. Nomura M., Kojima H., Harada M., Eguchi W., Nagata S. // Emulsion Polymerization / Ed. by Piirma I., Gardon J. C. Washington, 1976. P. 102.
8. Mead R. N., Poehlein G. W. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 38. № 1. P. 105.
9. Asua J. M., Sudol E. D., El-Aasser M. S. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1989. V. 27. № 9. P. 3903.
10. Chiang M., Tompson H. M. // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 24. № 9. P. 1936.

11. Kiparissides C., MacGregor J. F., Hamielec A. E. //J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. № 2. P. 401.
12. Penlidis A., Hamielec A. E., MacGregor J. F. //J. Vinyl. Technology. 1984. V. 6. № 4. P. 134.
13. Heiskanen T. //Acta Polytechnica Scandinavica. Chem. Techn. Metallurgy Ser. 1986. № 165. 168.
14. Min K. W., Ray W. H. //J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1974. V. 11. № 2. P. 177.

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

Поступила в редакцию
09.12.91

V. A. Kaminskii, G. I. Litvinenko

RADICALS DESORPTION IN EMULSION POLYMERIZATION

S u m m a r y

A problem of the desorption out of monomer-swollen particles of short radicals formed by chain transfer reactions has been studied. Desorption rate coefficient and the dependence of the mean number of radicals per a particle on the particle size, chain transfer rate constants and solubility of the monomers in water are calculated. The desorption is shown to have a slight effect on the mean number of radicals in emulsion polymerization of styrene and methyl methacrylate, but should be taken into account when describing the polymerization of vinyl chloride and vinyl acetate. It is also shown that the calculations of the desorption rate coefficient published earlier are incorrect and overestimate essentially the corresponding values for small particles.