

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

М. Г. Голмберг и Л. Ф. Верецагин

Известно, что скорость цепной полимеризации и свойства полимеров определяются процессами иницирования материальных цепей, их роста и обрыва. Давление оказывает влияние на протекание этих процессов, обуславливая, при прочих равных условиях, рост скорости полимеризации и увеличение среднего молекулярного веса полимеров [1].

Стерн и Эйринг [2] предложили уравнение, связывающее константу скорости полимеризации K с константами скорости иницирования, роста и обрыва материальных цепей:

$$K = \frac{c k_4 k_3}{c_w k_2 + \sum_i c_{b_i} k_{1_i}} \quad (1)$$

Здесь c — концентрация мономера; k_4 — константа скорости иницирования цепей; k_3 — константа скорости роста цепи; c_w — «эффективная концентрация» молекул на стенке сосуда; k_2 — константа скорости обрыва цепей на стенке; c_{b_i} — концентрация различных примесей (ингибиторов), обрывающих цепи в объеме; k_{1_i} — константа скорости обрыва цепи в объеме. Авторы указывают, что влияние давления на скорость полимеризации проявляется через изменение отдельных констант, входящих в уравнение (1). По Стерну и Эйрингу можно принять величину k_4 практически не зависящей от давления и считать k_3 примерно пропорциональной давлению; зависимость k_1 и k_2 от давления соответствует изменению текучести. Авторы пытаются подтвердить это положение на примерах полимеризации изопрена при комнатной температуре и давлениях 2000—18 000 атм [3], а также изопрена и стирола при 150° и 1000—3000 атм [4]. По их расчетам знаменатель в уравнении (1) изменяется в первом случае $\sim p^{-3}$, а во втором $\sim p^{-1}$, что приближается к изменению текучести жидких органических соединений с ростом давления.

Нетрудно показать, однако, ошибочность такого рода расчетов. Она следует из того обстоятельства, что эти расчеты приводят к выводу о все ускоряющемся возрастании среднего молекулярного веса полимера с давлением. В уравнении (1) знаменатель характеризует скорость обрыва цепей. Мы можем, следовательно, написать для среднего молекулярного веса полимера

$$\bar{M} \sim \frac{k_3}{c_w k_2 + \sum_i c_{b_i} k_{1_i}} \quad (2)$$

Отсюда следует, что, согласно вышеизложенному, значение \bar{M} пропорционально для первого рассматриваемого случая [3] — четвертой степени давления, а для второго [4] — квадрату давления. Между тем экспериментальными исследованиями [1, 6] установлено, что рост среднего молекулярного веса полимера с давлением является гораздо более медленным, причем он замедляется с увеличением давления, а не наоборот, как это следовало бы из расчетов Стерна и Эйринга. При давлениях в несколько тысяч атмосфер дальнейшее увеличение давления весьма незначительно сказывается на величине молекулярного веса.

Ниже мы попытаемся дать объяснение наблюдающихся закономерностей цепной термической полимеризации под давлением и подтвердить это объяснение на примере полимеризации стирола, изученной при сверхвысоких давлениях П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинским и А. С. Семеновой [5], а также Джиллхэмом [6].

Общие положения

Если мы рассматриваем процесс цепной термической полимеризации органических соединений при отсутствии специальных катализаторов и при максимально возможном удалении кислорода воздуха, то естественно