

предположить, что каждый из определяющих скорость полимеризации процессов — инициирование цепей, их рост и обрыв — связаны с необходимостью столкновения и химического взаимодействия либо двух мономерных молекул, либо мономера с радикалом, либо, наконец, двух радикалов [7]. Кроме того, обрыв растущей цепи полимера, очевидно, может происходить и на стенках сосуда, а также в объеме при столкновениях с молекулами веществ, являющихся примесями.

Рассмотрим вначале процесс цепной полимеризации, исключив действие стенок и примесей. Будем считать, что при инициировании цепей, их росте и обрыве реагирующие молекулы (радикалы) вначале образуют активированный комплекс. Согласно теории переходного состояния, влияние давления на константу скорости реакции  $k$  выражается уравнением:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta v^\ddagger}{RT}, \quad (3)$$

где  $\Delta v^\ddagger$  — изменение объема при образовании 1 моля активированного комплекса из исходных компонентов. Ранее нами было показано [8,9], что это изменение объема в реакциях присоединения весьма близко по своей величине к общему изменению объема  $\Delta v$  при реакции, т. е. к разности молярных объемов продукта реакции и исходных компонентов. Поскольку  $\Delta v$  при реакциях присоединения отрицательно, скорость таких реакций, согласно (3), должна быстро возрастать с увеличением давления.

Нетрудно показать, что значение  $\Delta v$  в первом приближении одинаково как в случае соединения двух мономерных молекул (или радикалов) в активированный комплекс, так и при образовании такого комплекса из молекул (радикалов) мономера и полимера (или двух полимерных радикалов). Для этого достаточно допустить аддитивность молярных объемов мономерных звеньев полимерной цепи; такая приближенная аддитивность в действительности имеет место, как это будет ниже показано на примере стирола. Отсюда следует вывод, что давление в одинаковой степени ускоряет как процесс инициирования цепей, так и их рост (представляющий собой быструю последовательность присоединений мономерных молекул) и обрыв\*.

Из данных по кинетике полимеризации стирола [5,6] можно сделать общее заключение, что после некоторого индукционного периода суммарная скорость реакции полимеризации, измеряемая убылью мономера в единицу времени  $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ , остается постоянной, пока не будут достигнуты концентрации полимера, превышающие 50%; в конце полимеризации наблюдается быстрое замедление ее скорости. Это обстоятельство позволяет рассматривать полимеризацию в ее начальной стадии (до  $x = 0,5$ ) как реакцию нулевого порядка. Тогда константа скорости полимеризации

$$k_0 \sim \frac{k_1 k_2}{k_3}, \quad (4)$$

Где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости реакций инициирования и роста цепи;  $k_3$  — константа реакции обрыва, обусловленной дезактивирующими столкновениями растущих полимерных цепей с молекулами (радикалами) мономера или полимера. Из сказанного выше следует:

$$\left(\frac{\partial \ln k_0}{\partial p}\right)_T \approx -\frac{\Delta v}{RT}, \quad (5)$$

\* При пренебрежении действием стенок сосуда и примесей, а также иных факторов, обуславливающих рост среднего молекулярного веса полимера с увеличением давления.

где  $\Delta v$   
мономер

Введ  
веса с  
а также  
факторс  
не оста  
симости  
ности  
ное вли  
Весьма  
молеку  
ризации  
Это, во  
с увели  
В н  
ния вс  
с давле

где  $\bar{M}_0$   
зации,

Ур  
положе

В р  
исслед  
давлен  
щи др  
усадки  
довали  
сильнс  
ла. Од  
ного в  
В  
полиме  
полиме  
ром об  
на 55  
ризац  
послед  
В. А.  
ного в