

где Δv — изменение объема при образовании 1 моля димера из 2 молей мономера.

Введем теперь в (5) член s , отражающий изменение молекулярного веса с давлением и связанный с действием стенок сосуда и примесей, а также, возможно, и иных, до настоящего времени не исследованных факторов, также обуславливающих обрыв цепей. В настоящей работе мы не останавливаемся на детальном рассмотрении этого члена и его зависимости от давления. Укажем лишь, что он, несомненно, является, в частности, функцией вязкости. Подтверждением этого является установленное влияние вязкости среды на средний молекулярный вес полимеров [10]. Весьма характерно также, что по данным Джиллхэма [6], рост среднего молекулярного веса полистирола с давлением при эмульсионной полимеризации (в воде) значительно меньше, чем при блочной полимеризации. Это, возможно, объясняется аномально медленным ростом вязкости воды с увеличением давления.

В настоящее время нет оснований сомневаться в допустимости выделения всех факторов, обуславливающих изменение молекулярного веса с давлением, в отдельный член, входящий в уравнение (5). Таким образом

$$k_0 \sim \frac{k_1 k_2}{k_3 s}, \quad (6)$$

$$s = \frac{\bar{M}_0}{M}, \quad (7)$$

где \bar{M}_0 — средний молекулярный вес полимера при давлении полимеризации, равном 1 атм:

$$k'_0 = k_0 \frac{\bar{M}_0}{M} \sim \frac{k_1 k_2}{k_3}, \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial \ln k'_0}{\partial p} \right)_T \cong - \frac{\Delta v}{RT}. \quad (9)$$

Уравнение (9) может служить для количественной проверки развитых положений на конкретном экспериментальном материале.

Полимеризация стирола под давлением

В работе П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинского и А. С. Семеновой [5] исследовано влияние давления на кинетику полимеризации стирола при давлениях до 6000 кг/см² в интервале температур 62—132°С при помощи дилатометрической методики. Авторы также определили величины усадки w , вызванной превращением 1 моля мономера в полимер, и исследовали молекулярные веса полученных полимеров. Ими было установлено сильное ускоряющее действие давления на процесс полимеризации стирола. Однако авторам не удалось установить изменения среднего молекулярного веса полимеров с давлением.

В работе Джиллхэма [6] исследовано влияние давления на кинетику полимеризации стирола при 100°С и давлениях до 4000 атм (блочная полимеризация) и 3000 атм (эмульсионная полимеризация). При этом автором обнаружено увеличение удельной вязкости 0,1% раствора полистирола на 55% при увеличении давления с 1 до 3000 атм при обычной полимеризации и на 20% — при эмульсионной полимеризации. Следует отметить, что последние данные находятся в соответствии с данными Л. Ф. Верещагина, В. А. Деревидкой и З. А. Роговина [4] об увеличении среднего молекулярного веса полимера метилметакрилата с ростом давления при полимеризации.