

Рассмотрение методики работы П. П. Кобеко с сотр. показывает, что она не обеспечивала изотермического протекания процесса полимеризации. Между тем в настоящее время можно считать твердо установленным [4,6], что изотермическое проведение полимеризации является решающим условием для получения правильных данных о кинетике процесса и молекулярных весах полимеров.

При последующих расчетах мы пользовались данными об усадке  $w$  из работы П. П. Кобеко с сотр. [5], а кинетическими данными и средними молекулярными весами полимеров — из работы Джиллхэма [6]. Следует, однако, отметить, что кинетические кривые Джиллхэма, особенно для эмульсионной полимеризации стирола, основаны на незначительном числе экспериментальных точек и безусловно нуждаются в уточнении.

Вначале докажем постоянство величины  $\Delta v$  для любой ступени полимеризации стирола. Если это положение верно, то

$$v_n = (n-1)v_2 - (n-2)v_1, \quad (10)$$

где  $n$  — степень полимеризации  
Отсюда

$$\frac{1}{d_n} = \frac{2d_1 - d_2}{d_1 d_2}, \quad (11)$$

( $n \rightarrow \infty$ )

где  $d$  — удельные веса;

$$w = M_1 \left( \frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_n} \right) = \frac{2M_1(d_2 - d_1)}{d_1 d_2}, \quad (12)$$

где  $M_1$  — молекулярный вес мономера.

С другой стороны, легко показать, что

$$\Delta v = \frac{2M_1(d_2 - d_1)}{d_1 d_2}. \quad (13)$$

Таким образом

$$w = \Delta v. \quad (14)$$

Равенство (14) позволяет проверить справедливость (10).

По имеющимся данным [5],  $w$  для стирола составляет при  $p = 1$  атм величину — 23 см<sup>3</sup>/моль.

Теперь следует вычислить  $\Delta v$  из данных о плотностях стирола и дистирола (2,4-дифенилбутена-1). В литературе имеются данные [11] о плотностях стирола, 1,2-дифенилбутена-1 и 1,4-дифенилбутена-1. Из них мы получаем значения  $\Delta v$ , равные соответственно —23,6 и —24,3 см<sup>3</sup>/моль при 15–20° С. Таким образом полученное совпадение значений  $w$  и  $\Delta v$  вполне удовлетворительно; оно подтверждает постоянство величины  $\Delta v$  в процессе полимеризации и показывает весьма удобный способ ее определения по плотностям полимера (с высоким значением  $n$ ) и мономера.

В табл. 1 приведены результаты расчета изменения  $k'_0$  с давлением для блочной полимеризации стирола при 100° С, сопоставленные с соответствующими величинами, рассчитанными из экспериментальных данных Джиллхэма.

1, 2 и 3-й столбцы таблицы воспроизводят экспериментальные данные Джиллхэма, 4-й столбец — средние молекулярные веса полимеров, рассчитанные из данных 3-го столбца по формуле

$$[\eta] = K \bar{M}^\alpha, \quad (15)$$

где значение  $[\eta]$  принято равным  $\eta_{sp}/c$ ,  $K = 1,12 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0,73$  (см. [12]).

В 5-м ст  
ных о  $k_0$  (2)

В 6-м ст  
личине усад

являющегося  
Наконец,  
Сопостав  
летворитель

Влияние

$p$ атм	$k_0$ %
1	
	1
	1000
	2000
	3000
	4000

Расчет [м  
меризации п  
[ $k'_0$ ]<sub>выч</sub>. Одр  
совершенно  
двум точкам  
Приведе  
возможности пр  
ризации с р  
мера (или у

Изложен  
мость выска  
скудному, э  
полимериза  
могут иметь  
обычном да

Если пр  
объема  $\Delta v$   
инициирова