

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 [1,6], 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 Δv 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 $-23 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Теперь следует вычислить Δv 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 Δv , равные соответственно $-23,6$ и $-24,3 \text{ см}^3/\text{моль}$ при $15-20^\circ \text{C}$. Таким образом полученное совпадение значений w и Δv вполне удовлетворительно; оно подтверждает постоянство величины Δv 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°C , 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 η_{sp}/c , $K = 1,12 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,73$ (см. [12]).

В 5-м столбце даны значения k'_0 (2)

В 6-м столбце даны значения w

являющегося
Наконец,
Сопоставляя
летворитель

Влияние

p атм	k'_0 %
1	
1000	
2000	
3000	
4000	

Расчет [k'_0]
меризации и
[k'_0]_{выч}. Оче
совершенно
двум точкам
Приведен
возможности
ризации с р
мера (или у

Изложен
мость выска
скудному, э
полимериза
могут иметь
обычном да
Если пр
объема Δv
иницирова