

В 5-м столбце таблицы даны значения $[k'_0]_{\text{экс.}}$, вычисленные из данных о k_0 (2-й столбец) и $\bar{M}$ (4-й столбец), причем

$$[k'_0] = \frac{(k'_0)_p}{(k'_0)_{1 \text{ атм}}}$$

В 6-м столбце таблицы приведены результаты расчета (по данным о величине усадки w [5]) правой части уравнения:

$$\ln [k'_0] = - \frac{1}{RT} \int_1^p \Delta v dp, \quad (16)$$

являющегося решением (9).

Наконец, в 6-м столбце даны вычисленные по (16) значения $[k'_0]_{\text{выч.}}$.

Сопоставление значений $[k'_0]_{\text{экс.}}$ и $[k'_0]_{\text{выч.}}$ показывает достаточно удовлетворительную сходимость при давлениях 2000, 3000 и 4000 атм.

Таблица 1

Влияние давления на процесс блочной полимеризации стирола при 100°C

p атм	k_0 % превр. час	η_{sp}/c 0,1% в CHCl_3	$\bar{M} \cdot 10^{-5}$	$[k'_0]_{\text{экс.}}$	$-\frac{1}{RT} \int_1^p \Delta v dp$	$[k'_0]_{\text{выч.}}$
1	2	3	4	5	6	7
1	3,40	1,49	4,46	1	0,0	1
1000	5,06	2,00	6,69	1,0	0,657	1,93
2000	15,9	2,09	7,10	2,93	1,18	3,25
3000	34,3	2,34	8,28	5,42	1,65	5,22
4000	50,0	2,52	9,18	7,13	2,09	8,16

Расчет $[k'_0]_{\text{экс.}}$ по данным Джиллхэма о кинетике эмульсионной полимеризации приводит к результатам, несколько превышающим значения $[k'_0]_{\text{выч.}}$. Однако мы не приводим этих данных, так как они получены на совершенно недостаточном экспериментальном материале (иногда всего по двум точкам).

Приведенные в табл. 1 данные позволяют сделать заключение о возможности приближенного расчета изменения константы скорости полимеризации с ростом давления по величинам сжимаемости мономера и полимера (или усадки при полимеризации).

Обсуждение результатов

Изложенные в предыдущем разделе расчеты подтверждают применимость высказанных нами общих положений к имеющемуся, хотя и весьма скудному, экспериментальному материалу по кинетике термической цепной полимеризации при высоких давлениях. Однако эти общие положения могут иметь значение и для разъяснения механизма полимеризации при обычном давлении.

Если правильно сделанное нами предположение о близости изменений объема Δv^* при образовании активированных комплексов при процессах инициирования, роста и обрыва цепей, то естественно допустить и бли-