

**МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ
СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ**

A. B. Хачатуровъянц

Кинетика свободно-радикальной полимеризации описывается, как известно, двумя уравнениями, определяющими скорость превращения мономера

$$-\frac{d[M]}{d\tau} = k_m [M]^n [I]^{1/2} \quad (1)$$

и скорость расходования инициатора

$$-\frac{d[I]}{d\tau} = k_I [M]^m [I], \quad (2)$$

где $[M]$, $[I]$ — концентрации мономера и инициатора, k — константа скорости реакции. Обычно $n = 1-1,5$; $m = 0$. Иногда реакцию (2) отождествляют с инициированием, и тогда $m = 1$ (например в случае полимеризации этилена, инициированной кислородом). Константы скорости реакций зависят от температуры по закону Аррениуса: $k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ (E — энергия активации, T — температура, R — универсальная газовая постоянная).

Четыре константы кинетических уравнений (k_{0M} , k_{0I} , E_m , E_I) должны быть определены с помощью эксперимента.

В результате опытного изучения скорости полимеризации обычно получают экспериментальные кривые зависимости степени превращения мономера от времени пребывания в реакторе для различных температур (рисунок). При этом, как правило, не удается исследовать изменение концентрации инициатора в ходе реакции, в особенности при повышенных температурах. Ниже излагается метод определения констант уравнений (1) и (2) по экспериментальным кривым $x - \tau$ в условиях сравнительно быстрого исчерпания инициатора (x — степень превращения, τ — время).

Перейдем в уравнениях (1) и (2) от концентраций компонентов к их массовым долям (M и I)

$$-\frac{dM}{d\tau} = k_m \rho^{n-1/2} M^n I^{1/2} \quad (1a)$$

$$-\frac{dI}{d\tau} = k_I \rho^m M^m I \quad (2a)$$

(ρ — плотность)

Тогда степень превращения

$$x = 1 - M \quad (3)$$

Касательные к кривым $x - \tau$ в точке $\tau = 0$ определяют скорости реакции (1) в начальный момент времени, когда концентрации компонентов известны

$$w_0 = \left(-\frac{dM}{d\tau} \right)_{\tau=0} = \left(\frac{dx}{d\tau} \right)_{\tau=0} = k_m \rho_0^{n-1/2} \cdot 1 \cdot I_0^{1/2}, \quad (4)$$

где индекс 0 — вход в реактор.

С помощью уравнения (4) можно вычислить k_m для различных значений параметров, и построив, как это обычно делается, зависимость k_m от температуры в полулогарифмических координатах, определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель уравнения (1). Если рассматривать две кривые, полученные при разных температурах и одинаковых начальных концентрациях инициатора, то

$$E_m = R \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^{-1} \ln \left[\frac{w_{02}}{w_{01}} \left(\frac{\rho_{01}}{\rho_{02}} \right)^{n-1/2} \right] \quad (5)$$

$$k_{0m} = \frac{w_{01}}{\rho_{01}^{n-1/2} I_0^{1/2}} \exp \frac{E_m}{RT_1}$$

Отметим, что при $T = \text{const}$ уравнения (1a), (2a) упрощаются

$$-\frac{dM}{d\tau} = \alpha M^n I^{1/2} \quad (6)$$

$$-\frac{dI}{d\tau} = \beta M^m I, \quad (7)$$

где $\alpha, \beta = \text{const}$. При небольших степенях превращения можно, не внося больших погрешностей, положить в уравнении (7) $M = \bar{M} = \text{const}$. (Разумеется, при $m = 0$ такое допущение становится излишним.) Интегрирование уравнения (7) дает

$$I = I_0 \exp(-b\tau), \quad (8)$$

где $b = \beta \bar{M}^m$.

Подставляя уравнение (8) в (6), и интегрируя по M от 1 до M_k (к — выход из реактора), а по τ от 0 до τ_n (время пребывания в реакторе), получим с учетом (3).

$$x_k = 1 - \exp \left\{ \frac{2a}{b} \left[\exp \left(-\frac{b}{2} \tau_n \right) - 1 \right] \right\} \text{ при } n = 1, \quad (9)$$

$$x_k = 1 - \left\{ 1 + \frac{2(1-n)a}{b} \left[\exp \left(-\frac{b}{2} \tau_n \right) - 1 \right] \right\}^{1/(1-n)} \text{ при } n \neq 1, \quad (9a)$$

где $a = \alpha I_0^{1/2}$.

При $\tau_n \rightarrow \infty$

$$x_{\max} = 1 - \exp \left(-\frac{2a}{b} \right) \text{ при } n = 1, \quad (10)$$

$$x_{\max} = 1 - \left\{ 1 - \frac{2(1-n)a}{b} \right\}^{1/(1-n)} \text{ при } n \neq 1 \quad (10a)$$

Формулы (10) и (10a) определяют максимальную степень превращения в реакторе при заданных начальной концентрации инициатора и температуре реакции.

Находя из экспериментальных кривых x_{\max} (рисунок), можно с помощью уравнений (10) и (10a) рассчитать величины b , β и, наконец, k_I для различных значений параметров, и следовательно, определить k_{0I}

и E_1 . Рассматривая две кривые для разных температур и одинаковых начальных концентраций инициатора, получим

$$E_1 = R \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^{-1} \ln \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right)^m \frac{\beta_2}{\beta_1} \quad (11)$$

$$k_{01} = \frac{\beta_1}{\rho_1^m} \exp \frac{E_1}{RT_1} \quad (11a)$$

Таким образом, константы уравнений (1) и (2) определяются по максимальным скоростям реакции (при $\tau = 0$) и максимальным степеням превращения (при $\tau \rightarrow \infty$).

Выводы

На основе анализа кинетических уравнений свободно-радикальной полимеризации предложен метод определения констант этих уравнений по экспериментальным кривым зависимости степени превращения от времени пребывания в реакторе в условиях сравнительно быстрого исчерпания инициатора. Константы определяются по максимальным степеням превращения и максимальным скоростям реакции.

Ленинградский научно-исследовательский
и конструкторский институт химического
машиностроения

Поступила в редакцию
10 IV 1970

УДК 541(64+8):547.458.81

ПЕРВИЧНОЕ И ВТОРИЧНОЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ОСАЖДЕНИИ КСАНТОГЕНАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО РАСТВОРА

А. Т. Серков, М. Т. Примкулов, И. Н. Котомина

В работе [1] нами было высказано мнение, что процесс осаждения полимеров из их концентрированных растворов подчиняется кинетическим закономерностям фазовых переходов. Особенно большая аналогия наблюдается с кинетикой процесса кристаллизации низкомолекулярных веществ из растворов и полимеров из расплавов, когда фазовый переход одновременно сопровождается изменением агрегатного состояния, и вновь образующаяся фаза фиксируется в твердом состоянии. В этом случае как для кристаллизации низкомолекулярных веществ, так и для перехода полимеров из расплава в сферолитное (или фибрillлярное) состояние, четко выделяются две стадии, обозначаемые обычно как первичная и вторичная кристаллизация [2, 3].

В данной работе сделана попытка установить наличие таких стадий при осаждении полимеров из их концентрированных растворов на основе концентрированных растворов ксантогената целлюлозы.

Кинетика первичной кристаллизации, как известно, описывается уравнением Аврами

$$\frac{W_L}{W_0} = e^{-Zt^n} \quad (1)$$

где W_L / W_0 — степень завершенности фазового перехода; W_L — количество вещества, не претерпевшего фазовый переход; W_0 — количество исходного вещества; t — время; Z — константа скорости; n — показатель Аврами, зависящий от механизма образования зародышей и роста новой фазы.