

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.

Кинетика вторичной кристаллизации описывается [3] эмпирическим уравнением вида

$$\frac{W_L}{W_0} = C - D \lg(t - t_0), \quad (2)$$

где C и D — константы, а t_0 — начало вторичного процесса.

Поставленная нами задача сводится к проверке применимости приведенных выше уравнений для количественного описания различных стадий структурообразования при осаждении полимеров из растворов. В частности, необходимо установить, на каких стадиях процесса наблюдается постоянство констант Z , n , C и D , а также совпадение расчетных и экспериментальных данных.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

При осаждении полимеров из концентрированных растворов образуется две фазы: полимерная, представляющая набухший гель, и низкомолекулярная, состоящая из смеси осадителя, растворителя и низкомолекулярной фракции полимера. Кинетику осаждения характеризовали по изменению объема полимерной фазы. Для этой цели осаждение производили в виде модельного волокна, геометрические размеры которого малы, и диффузионные процессы не лимитируют кинетику фазового разделения. Изменение объема полимерной фазы определяли по изменению диаметра волокна. В этом случае степень завершенности фазового перехода выражается через соответствующее отношение площадей поперечных сечений модельного волокна

$$\frac{W_L}{W_0} = \frac{d_t^2 - d_\infty^2}{d_0^2 - d_\infty^2} \quad (3)$$

где d_t — диаметр волокна в момент времени t ; d_0 и d_∞ — диаметры волокна соответственно в начальный момент и в момент завершения процесса.

В опытах применяли раствор ксантогената, содержащий 7% целлюлозы и 6% щелочи с вязкостью 65 *пуз*. Осаджение производили в виде модельного волокна с начальным диаметром $d_0 = 188 \text{ мк}$ в осадительной ванне, содержащей 100 $\text{г}/\text{л}$ H_2SO_4 , 80 $\text{г}/\text{л}$ ZnSO_4 и 160 $\text{г}/\text{л}$ Na_2SO_4 .

Измерение диаметра модельного волокна производили с помощью микроскопа МБС-2, а на участках с малыми изменениями диаметра — с помощью ланометра типа 2-12-1/б венгерского производства, обеспечивающего точность измерений до $\pm 2 \text{ мк}$.

Полученные экспериментальные данные для 20, 40 и 60° приведены в таблице.

Изменение диаметра модельного волокна при различных температурах во времени

Время осаждения, сек.	Диаметр (мк) модельного волокна при температуре, °C			Температура 20°					
				константа Z в уравнении (1) при значении n				константы в уравнении (2)	
	20	40	60	1	2	3	4	C	D
0	188	188	175	—	—	—	—	—	—
0,6	150	150	125	0,870	1,410	2,419	4,020	—	—
1,8	137	105	91	0,410	0,222	0,126	0,070	—	—
4,0	100	89	77	0,401	0,098	0,025	0,006	—	—
5,5	75	83	74	0,501	0,012	0,018	0,003	—	—
11,0	65	65	63	0,356	0,003	0,003	—	0,021	0,013
20	63	63	60	0,221	0,001	—	—	0,021	0,007
40	62,5	60	58	0,113	—	—	—	0,026	0,010
60	62	62	56	0,081	—	—	—	0,030	0,012
120	60	58	55	—	—	—	—	—	—

Для установления механизма образования зародышей и роста образующихся структур делали поперечный срез волокна, фотография которого представлена на рис. 1.

Для выявления области первичного и вторичного процессов обычно определяют, на какой стадии процесса соблюдается постоянство констант в уравнениях (1) и (2). Величины n и Z в уравнении (1) определяют мето-

дом подбора, подыскивая значения n , дающие удовлетворительное постоянство константы Z . Из приведенных в таблице данных для 20° видно, что постоянство константы Z обеспечивается только при значении $n = 1$. В интервале 0,6–11 сек. она колеблется в пределах от 0,356 до 0,501. При других значениях n наблюдается очевидное непостоянство константы Z . Таким образом, можно принять, что в области сохранения постоянства

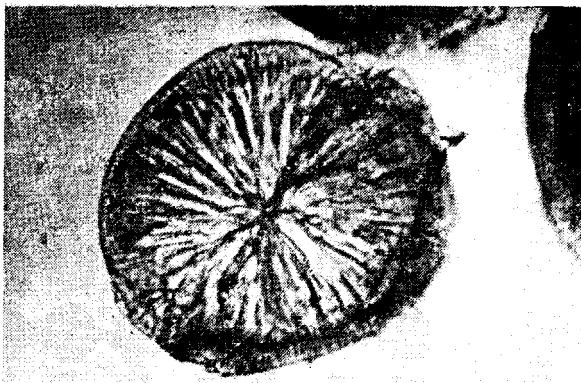


Рис. 1. Поперечный срез модельного волокна. $\times 25$

константы Z (время осаждения до 11 сек.) наблюдается первичное структурообразование. Это предположение подтверждается также хорошим совпадением экспериментальных и расчетных значений степени превращения W_L/W_0 . На рис. 2 кривая 1 построена расчетным путем по уравнению (1) при значениях $n = 1$ и $Z = 0,42$. Экспериментально полученные величины отмечены крестиками. Можно видеть хорошее совпадение теоретической кривой с экспериментальными данными.

Важно заметить, что показатель $n = 1$ по Аврами соответствует росту стержневидных образований из мгновенно образующихся зародышей. В рассматриваемом случае можно ожидать именно такой механизм осаждения полимера из раствора. На поверхности волокна при соприкосновении с осадительной ванной создается сильное пересыщение раствора и происходит мгновенное образование большого числа зародышей. Они взаимно подавляют рост фибрill во всех направлениях, кроме радиального, как это схематично показано на рис. 3. На фотографии поперечного среза волокна (рис. 1) можно видеть хорошее подтверждение изложенного механизма. От поверхности волокна, где образуется большое число зародышей, к центру идут стержневидные структурные образования.

На второй стадии процесса, начиная с 11 сек., ни при одном значении n не наблюдается постоянства константы скорости Z . При значении константы $n = 1$ величина Z уменьшается с 0,356 до 0,081, т. е. в 4,5 раза, что нельзя признать удовлетворительным. Напротив, константы C и D из

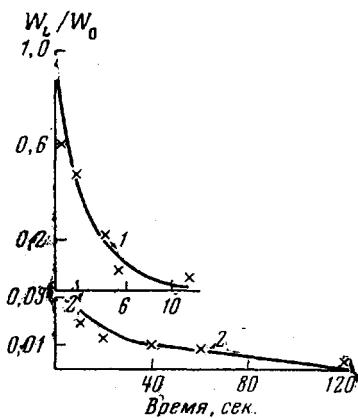


Рис. 2. Кинетика осаждения ксантогената из раствора, рассчитанная по уравнению: 1 — (1); 2 — (2)

уравнения для вторичной кристаллизации в этом случае имеют приемлемое постоянство (см. таблицу). Можно предположить, что по аналогии с процессом вторичной кристаллизации здесь начинается вторичное структурообразование. На рис. 2 кривая 2 построена на основе расчетных данных по уравнению (2) со средними значениями констант, равными:

$C = 0,024$ и $D = 0,011$. Экспериментальные данные (отмечены крестиками) удовлетворительно укладываются на этой кривой.

Осаждение ксантогената при 40 и 60° протекает аналогично. Средние значения констант для 40° равны: $n = 1$, $Z = 0,38$, $C = 0,066$ и $D = 0,031$; для 60° $n = 1$, $Z = 0,44$, $C = 0,037$, $D = 0,018$.

На кинетику процесса фазового превращения при осаждении ксантогената целлюлозы влияет химическая реакция его разложения. Особенно это влияние проявляется при повышенных температурах (40 и 60°). Постоянство констант Z , C и D в этом случае сохраняется менее удовлетворительно, чем при 20° . Указанное обстоятельство должно учитываться при оценке приведенных экспериментальных и расчетных данных.

Фазовый переход от концентрированного раствора полимера к твердому набухшему гелеобразному состоянию, разумеется, нельзя отождествлять с процессом кристаллизации. Осадившийся гель может состоять из аморфного или частичного кристаллического полимера. Важно отметить, что кинетика этого перехода описывается общими кинетическими закономерностями фазовых переходов, которые, в частности, идентичны для образования полностью аморфных фаз (например, образование эмульсии).

Рис. 3. Схема образования стержневидных структур:

1 — поверхность модельного волокна, 2 — зародыш структурообразования, 3 — макрофибриллы, 4 — макрофибриллы, рост которых подавлен

Если в процессе осаждения полимера происходит частичная его кристаллизация, то процесс этой кристаллизации является частью общего процесса структурообразования.

Что касается вторичного структурообразования, то оно начинается после того, как практически вся жидкая фаза (раствор полимера) исчезает за счет роста стержневидных структур на базе образовавшихся зародышей. Структурные изменения во вторичном процессе сравнительно невелики. Они условно выражены через степень превращения исходной жидкой фазы (W_L/W_0) и составляют в рассмотренном случае всего 2—3% от общего превращения во время фазового перехода. Причина наблюдаемых структурных превращений, когда полимер уже находится в твердом состоянии, по-видимому, заключается в переходе отдельных участков системы в более выгодное энергетическое состояние, чем оно могло возникнуть при быстром протекании фазового перехода. Вторичное структурообразование включает в себя комплекс процессов, которые в колloidной химии объединяли под общим понятием синерезиса. Рассматривая процесс образования структур при осаждении полимеров из концентрированных растворов с точки зрения физико-химических представлений, более уместно, по-видимому, по аналогии с явлением вторичной кристаллизации пользоваться в данном случае термином вторичное структурообразование.

Выводы

- Изучена кинетика процесса осаждения ксантогената целлюлозы из концентрированного раствора путем измерения объема осаждающейся твердой фазы. Показано, что процесс осаждения протекает в две стадии. Первичная стадия количественно описывается уравнением Аврами с показателем $n = 1$, характерным для роста стержневидных структур из

мгновенно образующихся зародышей. Вторичная стадия удовлетворительно описывается уравнением вторичной кристаллизации.

2. На основе полученных данных процесс осаждения полимеров из концентрированных растворов рассматривается с точки зрения общих кинетических закономерностей фазовых переходов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
16 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Серков, Г. И. Кудрявцев, В. С. Клименков, И. Н. Котомина, Л. А. Серкова, Н. А. Дорофеев, Высокомолек. соед., Б11, 141, 1969.
2. Г. Бакли, Рост кристаллов, Изд-во иностр. лит., 1954.
3. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, изд-во «Мир», 1968, стр. 98.

УДК 541.64:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ УЧАСТИКИ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ

Г. П. Карпачева, Б. Э. Давыдов, А. Д. Алиев

В полимерах с системой сопряженных связей появление сигнала ЭПР обусловлено наличием примесных центров, представляющих собой комплексы с переносом заряда [1]. Необходимо учесть, что в подобных полимерах, представляющих собой сильно дефектные структуры, противоположные заряды комплексов могут локализоваться на различных достаточно удаленных друг от друга структурных нарушениях. В связи с этим в спектре ЭПР полимеров с системой сопряжения следует ожидать появления по крайней мере двух сигналов, обусловленных, соответственно, отрицательно и положительно заряженными парамагнитными центрами (ПМЦ).

В работе [2] для случая полифенилацетилена наблюдали два сигнала, ответственные за положительно и отрицательно заряженные ПМЦ.

В последнее время [3, 4] появилась возможность по исследованию формы сигналов дисперсии в полимерных органических полупроводниках обнаружить различные типы ПМЦ, линии поглощения которых совпадают.

Нами было предпринято исследование сополимеров, полученных прививкой акрилонитрила на полихлоропрен с последующей термообработкой, приводящей к циклизации боковых нитрильных групп и, следовательно, к образованию системы сопряженных связей в боковых цепях.

Прививку акрилонитрила на полихлоропрен осуществляли в бензоле при 60° в присутствии перекиси бензоила. Содержание полиакрилонитрила согласно данным элементарного анализа составляет 20 вес. %.

Термическое превращение указанного сополимера осуществляли путем нагревания в атмосфере азота, набухшего в диметилформамиде сополимера при 150°. Специальными опытами было показано, что полихлоропрен при термической обработке в условиях опыта не образует ПМЦ.

Спектры ЭПР исследованных образцов снимали на радиоспектрометре РЭ-1301 в твердой фазе как на воздухе, так и в отсутствие кислорода.

Как было показано ранее [5], привитые сополимеры с системой сопряженных связей в боковых цепях характеризуются рядом специфических свойств, обусловленных так называемым эффектом взаимного разделения