

7. Методы исследования плазмы, под ред. Лохте-Хольтгревена, «Мир», 1971, стр. 487.
8. Г. Шиммель, Методика электронной микроскопии, «Мир», 1972, стр. 67.
9. С. М. Левитский, Ж. техн. физики, 27, 1001, 1957.
10. Ю. С. Липатов, Л. И. Беарук, М. П. Носов, А. П. Очкивский, Т. С. Мельник, Докл. АН УССР, 1972, серия Б, № 9, 829.
11. R. H. Hausen, I. V. Pascale, T. De. Benedictis, P. M. Rentseps, J. Polymer Sci., A3, 2205, 1965.
12. G. M. Anderson, Wm. N. Mavey, G. K. Wenner, J. Appl. Phys., 33, 2991, 1962.

УДК 541.64:542.954

О ВОЗМОЖНОСТИ РАСЧЕТА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ДИНАМИЧЕСКОГО ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В. П. Рыбачук, Т. И. Кадурин, С. И. Омельченко

В работах [1, 2] показана возможность и целесообразность температурного исследования поликонденсационных процессов методом динамического термохимического анализа (ДТХА) — по изменению химического состава системы при нагревании с постоянной скоростью — и высказано предположение о принципиальной возможности кинетического обчета данных. Экспериментальная проверка, выполненная на

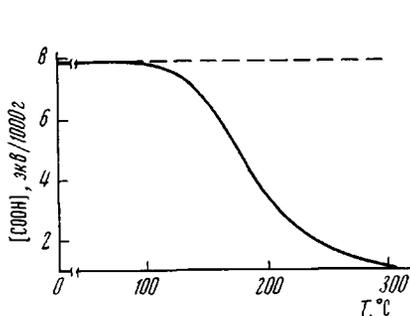


Рис. 1

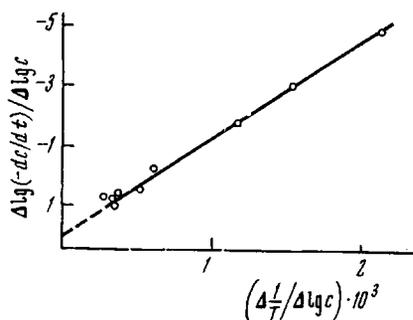


Рис. 2

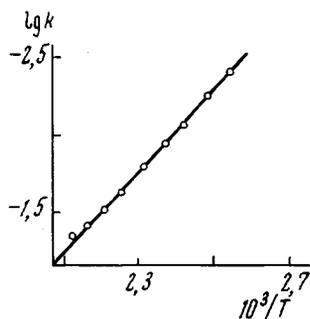


Рис. 3

Рис. 1. Политерма ДТХА полиэтерификации эквимольной смеси адипиновой кислоты и диэтиленгликоля при скорости нагревания $1,05 \pm 0,05$ град/мин в атмосфере CO_2

Рис. 2. Линейная интерпретация политермы (рис. 1) по уравнению Фримэна и Кэрролла

Рис. 3. Зависимость $\lg k$ от обратной температуры полиэтерификации

примере полиэтерификации в расплаве адипиновой кислоты и диэтиленгликоля (рис. 1), подтвердила справедливость этого предположения.

Для расчетов был использован метод Фримэна и Кэрролла [3], разработанный применительно к динамическому термогравиметрическому анализу. Метод позволяет по экспериментальным политермам рассчитывать порядок n , эффективную энергию активации E и константу скорости процесса k . Основное уравнение

$$\frac{E}{R} \Delta \frac{1}{T} = \frac{\Delta \ln \left(-\frac{dc}{dt} \right)}{\Delta \ln c} - n$$

Кинетические параметры полиэтерификации адипиновой кислоты и диэтиленгликоля в расплаве ($n = 2$)

E , ккал/моль		$k \cdot 10^3$, (экв/кг) ⁻¹ ·мин ⁻¹ при T , °C					
		160		170		180	
ДТХА *	ИХА	ДТХА *	ИХА	ДТХА *	ИХА	ДТХА *	ИХА
13,7	14,4(14,3)	1,60	1,41	2,56	2,38	3,35	3,45(3,45)

* Скорость нагревания $1,05 \pm 0,05$ град/мин.

Примечание. В скобках указаны данные работы [4]. В литературе имеются также данные для E от 11,2 до 14,5 ккал/моль, а для n — 2,5 и 3.

выводится, исходя из уравнений скорости реакции в виде

$$-dc / dt = kc^n$$

и уравнения Аррениуса. На рис. 2 в координатах

$$y = \frac{\Delta \lg \left(-\frac{dc}{dt} \right)}{\Delta \lg c}, \quad x = \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \lg c} \cdot 10^3$$

отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, дает величину порядка реакции, а наклон к оси абсцисс $\operatorname{tg} \alpha$ характеризует энергию активации

$$E = -2,3 R |\operatorname{tg} \alpha| \xi,$$

где R — универсальная газовая постоянная, равная 1,987 ккал/моль·град, и ξ — отношение масштабов y/x . Величину k для любого значения температуры рассчитывали из выражения

$$k = -(dc / dt) / c^n$$

и проверяли на соответствие уравнению Аррениуса по линейности графика, построенного в координатах $y = \lg k$ и $x = 10^3 / T$ (рис. 3).

Как видно из таблицы, рассчитанные таким образом кинетические параметры удовлетворительно согласуются с данными изотермического анализа (ИХА), полученными нами и имеющимися в литературе [4].

Выводы

На примере полиэтерификации адипиновой кислоты и диэтиленгликоля экспериментально показана возможность расчета кинетических параметров поликонденсационного процесса по данным динамического термохимического анализа.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
5 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Рыбачук, С. И. Омельченко, Высокомолек. соед., А13, 220, 1971.
2. В. П. Рыбачук, С. И. Омельченко, К. А. Корнев, Докл. АН УССР, 1974, серия Б, 340.
3. E. S. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem., 62, 394, 1958.
4. I. Vancso-Szmercsanyi, E. Makay-Bödy, E. Szabo-Réthy, P. Hirschberg, J. Polymer Sci., 8, A-1, 2861, 1970.