

дует, что в ПАК-II имеются сильные внутримолекулярные водородные связи, определяющие некоторые свойства этого полимера. В ПАК-I существуют лишь слабые межмолекулярные водородные связи, легко разрушающиеся в растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1863.
2. Серченкова С. В., Шаблыгин М. В., Кравченко Т. В., Оприц З. Г. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1137.
3. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полимины — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968, с. 10.
4. Jada N., Kurihara M., Ikeda K., Nakanishi R. J. Polymer Sci. B, 1966, v. 4, p. 551.
5. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. 3-е изд. перераб. и доп. Л.: Химия, 1968, с. 190.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
16.IV.1981

УДК 541.64:532.78

ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ МАКРОКИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

Бегичев Б. П., Кипин И. А., Малкин А. Я.

Универсальным способом описания кинетики кристаллизации полимеров, принятым в настоящее время в подавляющем числе публикаций, является использование уравнения Авраами. Оно фактически представляет собой интеграл кинетического уравнения и выражает зависимость степени превращения α , достигнутой к данному моменту времени t , от t . Такой способ описания кинетики кристаллизации удовлетворителен тогда, когда конечной целью исследования является собственно определение величины $\alpha(t)$ и входящих в эту формулу констант.

Однако во многих реальных ситуациях интерес представляет количественное описание кристаллизации полимеров, протекающей в существенно неизотермических условиях. В этом случае использование уравнения Авраами становится невозможным или по крайней мере чрезвычайно затруднительным. Очевидно, что для решения практических задач, связанных с неизотермической кристаллизацией, необходимо использовать достаточно простое макрокинетическое уравнение, записываемое в дифференциальной форме, т. е. следует найти удобное для расчетов и достаточно точно отражающее экспериментальные данные уравнение неизотермической кинетики кристаллизации вида

$$\dot{\alpha} = \dot{\alpha}(T, \alpha), \quad (1)$$

где $\dot{\alpha}$ — скорость кристаллизации, α — степень кристалличности, изменяющаяся от 0 до равновесного значения.

Нахождение такого уравнения составляет цель настоящей работы. Следует заметить, что такой подход к неизотермической кристаллизации сродни общему подходу к макрокинетике неизотермических химических реакций [1].

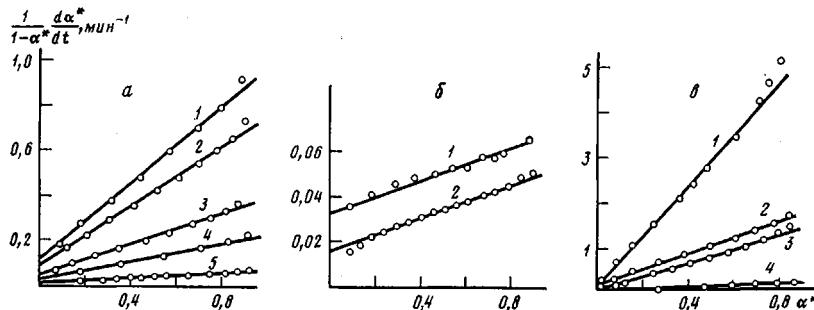
Можно высказать некоторые простые качественные соображения, позволяющие предложить разумный вид макрокинетического уравнения (1). Будем исходить из того, что скорость кристаллизации $\dot{\alpha}$ зависит от соот-

ношения скоростей трех процессов: образование зародышей кристаллизации f_1 , изменение объема свободно растущего кристалла f_2 , а также взаимного подавления роста кристаллов f_3 . Тогда запишем

$$\dot{\alpha}(T, \alpha) = f_1[\dot{N}(T)]f_2[V(T, \alpha)]f_3[\alpha_p(T, M), \alpha], \quad (2)$$

где V — объем растущего кристалла, \dot{N} — скорость образования зародышей, α_p — равновесная степень кристалличности, зависящая не только от температуры T , но и от молекулярной массы M полимера.

Функция $f_1[\dot{N}(T)]$ может быть записана как $\dot{N}(T)$. Для определения вида функции $f_2[V(T, \alpha)]$ представим объем растущего кристалла в виде



Изотермы кристаллизации ПП с $M=450\ 000$ (а), ПЭ с $M=166\ 000$ (б) и ПЭТФ с $M=16\ 800$ (в). а: 1 — 117, 2 — 120, 3 — 125, 4 — 130, 5 — 135°; б: 1 — 125, 2 — 126,1°; в: 1 — 180, 2 — 160, 3 — 220, 4 — 240°

суммы его первоначального объема (объем зародыша, который зависит только от температуры, т. е. $V_*(T)$) и приращения объема в процессе кристаллизации, являющейся функцией степени завершенности перехода и температуры

$$f_2[V(T, \alpha)] = V_*(T) + \Delta V_1(T) \Delta V_2(\alpha) \quad (3)$$

Взаимное подавление роста кристаллов опишем следующим образом:

$$f_3[\alpha_p(T, M), \alpha] = \alpha_p(T) - \alpha$$

Тогда кинетическое уравнение процесса кристаллизации запишется в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = \dot{N}^0(T) [V^0(T) + \Delta V_2(\alpha)] [\alpha_p(T) - \alpha], \quad (4)$$

где функции $\dot{N}^0(T) = \dot{N}(T) \Delta V_1(T)$ и $V^0(T) = V_*(T) / \Delta V_1(T)$ зависят только от температуры и для случая изотермической кристаллизации должны рассматриваться как постоянные величины.

Заметим еще, что вполне возможно [2] принять линейный вид функции $\Delta V_2(\alpha)$, т. е. $\Delta V_2(\alpha) = A\alpha$. При практических расчетах процесса кристаллизации в неизотермическом режиме необходимо решать кинетическое уравнение (4) совместно с уравнением теплопроводности.

В настоящей работе мы ставим своей целью проверку возможности использования уравнения (4) для описания экспериментальных данных. Наиболее просто это можно сделать для изотермических условий, когда из системы макрокинетических уравнений выпадает уравнение теплопроводности. Тогда уравнение (4) примет вид

$$d\alpha/dt = (A_1 + A_2\alpha)(A_3 - \alpha), \quad (5)$$

где $A_1 = \dot{N}^0(T_0) V^0(T_0)$, $A_2 = A \dot{N}^0(T_0)$, $A_3 = \alpha_p(T_0)$ — величины, зависящие от температуры и при $T = T_0 = \text{const}$ рассматриваемые как эмпирические постоянные. Если ввести некоторую «приведенную» степень кристаллич-

ности $\alpha^* = \alpha/A_3$ и обозначения $C_0 = A_2 A_3 / A_1$ и $K_0 = A_1$, то уравнение (5) примет вид, характерный для обычных макрокинетических уравнений автокатализитического типа

$$d\alpha^*/dt = K_0 (1 + C_0 \alpha^*) (1 - \alpha^*) \quad (6)$$

Интеграл этого уравнения (для изотермического случая) находится без труда. Он имеет вид

$$\alpha^*(t) = 1 - \frac{C_0 + 1}{C_0 + e^{C_0 t}}, \quad (7)$$

где $C_0 = (C_0 + 1) A_1$. Экспериментальную проверку полученного уравнения проводили с использованием данных изотермических экспериментов по кристаллизации ПП, ПЭ и ПЭТФ [3–5].

Для этого экспериментальные данные, приводимые в оригинальных работах, были перестроены в координатах $\frac{1}{1 - \alpha^*} \cdot \frac{da^*}{dt} - \alpha^*$. Результаты

графического построения представлены на рисунке. Как видно, все экспериментальные данные для рассмотренных полимеров вплоть до весьма глубоких степеней превращения (0,85) удовлетворительно ложатся на прямую, что отвечает уравнению (6).

Таким образом, уравнение (7) призвано заменить обычное уравнение Авраами. Возможность такой замены определяется его соответствием экспериментальным данным, а целесообразность ее – предпочтительно простой дифференциальной формой уравнения (6) по сравнению с возможными способами обобщения уравнения Авраами на случай неизотермических процессов. В дальнейшем представляет интерес выяснить, насколько универсальным является способ описания кинетики кристаллизации с помощью уравнений (6) и (7), каковы его границы, и (самое главное) попытаться решить задачи, связанные с неизотермической кристаллизацией, с помощью совместного рассмотрения общего уравнения (6) и уравнения теплопроводности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Столин А. М., Малкин А. Я., Мержанов А. Г. Успехи химии, 1979, т. 18, вып. 8, с. 1492.
2. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров/Под ред. Френкеля С. Я. М.: Химия, 1966, с. 387.
3. Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 3, с. 403.
4. Годовский Ю. К., Барский Ю. П. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 3, с. 395.
5. Hartley F. D., Lord F. W., Morgan L. B. Philos. Trans. Roy. Soc. London A, 1954, v. 247, p. 23.

Институт механики сплошных сред АН СССР
Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
6.V.1981

УДК 541.64:547.995.12

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НА СОРБЦИОННЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИТИНА И ХИТОЗАНА

*Марьин А. П., Феофилова Е. П., Генин Я. В.,
Шляпников Ю. А., Писаревская И. В.*

Хитин является природным линейным полимером, мономерные звенья которого имеют структуру N-ацетил-D-глюказамина. Хитин входит в состав твердого покрова ракообразных, содержится в клеточных стенках грибов и некоторых водорослей.