

УДК 541.64:547.398.3

**КОММЕНТАРИЙ К СТАТЬЕ А.М. КАПЛАНА, Н.И. ЧЕКУНАЕВА
“ЭФФЕКТ АНОМАЛЬНОЙ ЛОГАРИФМИЧЕСКОЙ ВРЕМЕННОЙ
ЗАВИСИМОСТИ ВЫХОДА ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ”
(Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 1. С. 149)**

© 2011 г. В. И. Иржак

Учреждение Российской академии наук
Институт проблем химической физики РАН
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 31.05.2010 г.

Принята к печати 26.06.2010 г.

В статье А.М. Каплана и Н.И. Чекунаева [1] предложен механизм твердофазной постполимеризации, приводящий к логарифмической зависимости выхода полимера от времени. В основу рассмотрения положены вполне разумные и качественно обоснованные представления (см., например, работы [2–4]) о необходимости локального порядка и некоторой подвижности молекул мономера, о накоплении дефектности в матрице в процессе роста цепи, вследствие чего он прекращается (“замирает”). Отсюда следует модель полихронной кинетики [5]. Но логарифмическая зависимость есть плод недоразумения, ибо она не отвечает двум требованиям: 1) нулевому времени должен соответствовать нуль превращения, 2) должен наблюдаться предельный выход в изотермических условиях, который так отчетливо виден на рис. 2 в работе [1]. Действительно, в представлении $\alpha - \lg t$ (рис. 1а) начальные точки демонстрируют значительное отклонение от прямой, не говоря уже о нулевой точке. Ссылка на статью Г.А. Ададунова с соавторами [6] безосновательна, поскольку сами авторы изображали эту зависимость кривой, т.е. относились к ней как к эмпирической (см. рис. 1 в этой работе).

Если учесть наличие предельного выхода, величина которого зависит от температуры, то получим нормальную кинетику первого порядка (рис. 1б). Рисунок построен по данным авторов (рис. 2 из работы [1]), величина предельной конверсии $\alpha_{lim} = 15$ и 35% для температуры 323 и 334 К. Такое представление более конструктивно, ибо дает прямой способ оценки констант роста цепи и величины предельного превращения. В то же время зависимость $\alpha - \lg t$ не более чем эмпирическая, не имеющая физического смысла.

E-mail: irzhak@icp.ac.ru (Иржак Вадим Исакович).

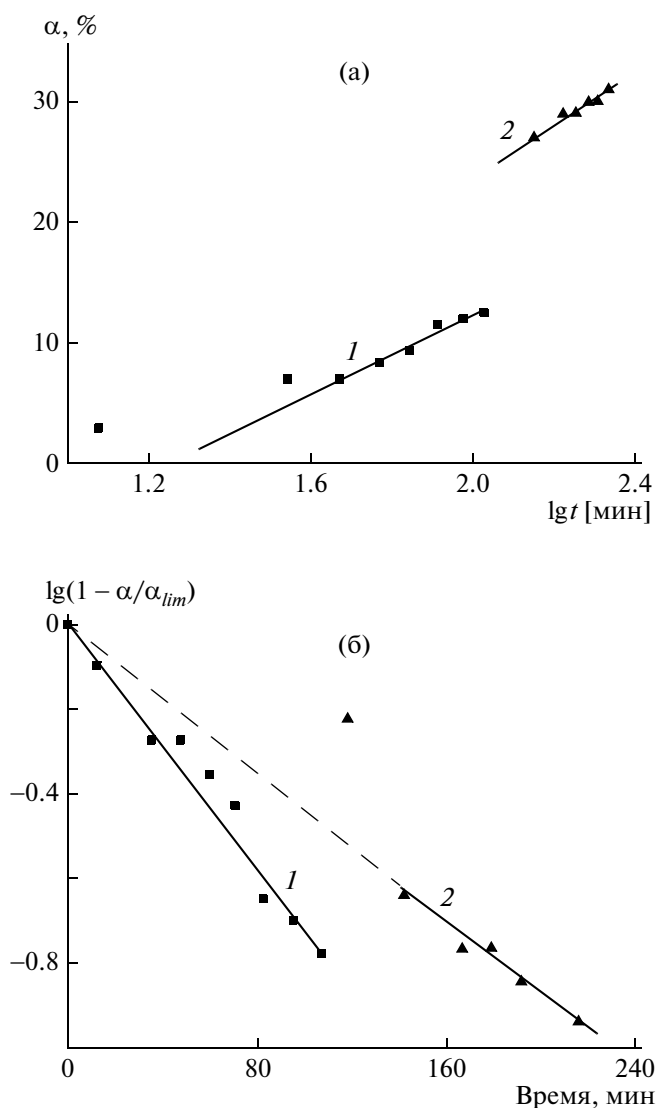


Рис. 1. Зависимость выхода полимера α от логарифма времени (а) и выхода полимера с учетом предельного выхода в координатах реакции первого порядка (б) по данным работы [1]. $\alpha_{lim} = 15$ (1) и 35% (2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каплан А.М., Чекунаев Н.И. // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 1. С. 149.
2. Каргин В.А., Кабанов В.А., Паписов И.М., Зубов В.П. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. № 2. С. 389.
3. Паписов И.М., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 10. С. 1779.
4. Кабанов В.А., Паписов И.М., Гвоздецкий А.Н., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 10. С. 1787.
5. Карпухин О.Н. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 6. С. 1119.
6. Ададуров Г.А., Густов В.В., Каплан А.М., Косыгин М.Ю., Ямпольский П.А. // Физика горения и взрыва. 1972. Т. 8. № 4. С. 566.