

УДК 541.64:547.398.3

ОТВЕТ НА КОММЕНТАРИЙ К СТАТЬЕ “ЭФФЕКТ АНОМАЛЬНОЙ ЛОГАРИФМИЧЕСКОЙ ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЫХОДА ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ”

© 2011 г. А. М. Каплан, Н. И. Чекунаев

Учреждение Российской академии наук
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Данная статья посвящена критическому анализу замечаний к нашей работе [2]. Отметив согласие с теоретической частью работы [2], учитывая, в частности, полихронность твердофазной полимеризации, доктор В.И. Иржак [1] высказывает ряд критических замечаний к обоснованности интерпретации в [2] экспериментальных результатов работ [3] и [4].

Первое, справедливое замечание относительно того, что из логарифмической зависимости выхода произвольной элементарной химической реакции в твердой фазе и, в частности, из логарифмической зависимости выхода полимеризации акриламида не следует нулевого превращения, соответствующего нулевому времени.

Действительно, использованная нами в работе [2], как и другими авторами (см., например, [5–8]) модель полихронной кинетики с близкой к наиболее распространенному прямоугольному распределению реагирующих частиц по энергии активации E функцией $f = A/(E_{max} - E_{min})$ (см. стр. 59 книги [6]) имеет определенные пределы применимости во времени. Чтобы прояснить этот вопрос, преобразуем применительно к полимеризации общую формулу III.10 из работы [6] для кинетики любых полихронных процессов первого или второго порядка, протекающих при постоянной температуре T :

$$q(T, t) = 1 - \frac{c_m(T, t)}{c_m(T, t = 0)} = 1 - \frac{E_{max} - RT \ln(k^0 \alpha t)}{E_{max} - E_{min}} = \frac{RT \ln(k^0 \alpha t) - E_{min}}{E_{max} - E_{min}} \quad (1)$$

Здесь $q(T, t)$ – выход полимера; $c_m(T, t)$ – концентрация мономера при температуре T в момент времени t ; R – газовая постоянная; $\alpha = 1$ для реакций первого порядка и $\alpha = c_m(T, t = 0)$ для бимолекулярной реакции полимеризации; k^0 – предэкспонент константы скорости реакции соответственно первого или второго порядка.

Полученная на основании разумных физических представлений, изложенных в работе [6], формула (1) демонстрирует линейную зависимость выхода полимера от логарифма времени осуществления процесса при постоянной температуре, но лишь в определенном интервале времен.

В частности, формула (1) не допускает ее использования при малых временах, при которых $(RT \ln(k^0 \alpha t) - E_{min}) < 0$, это приводит к физически неразумному выводу об отрицательном выходе полимера. Простейший анализ указанной формулы свидетельствует о ее непригодности также при слишком больших временах исследуемых процессов, когда $RT \ln(k^0 \alpha t) > E_{max}$.

Однако нетрудно показать, что даже при сравнительно небольшой разности энергий активации ($E_{max} - E_{min} = 25$ кДж/моль) полихронных процессов, например полимеризации, формула (1) применима в широком интервале времен t . При осуществлении постполимеризации акриламида при температуре 293 К ее можно использовать при временах, меняющихся на четыре порядка, что хорошо согласуется с экспериментальными

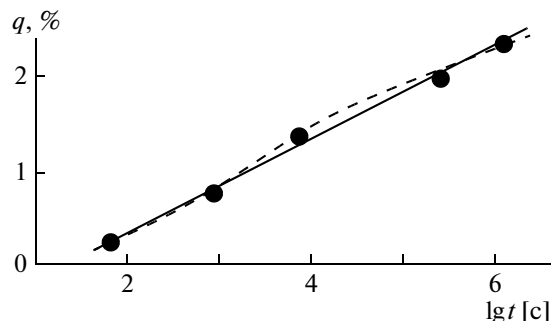


Рис. 1. Изменение выхода полимера в ударно-сжатом акриламиде в зависимости от времени выдерживания образцов при 293 К. Пунктирной линией аппроксимировали экспериментальные данные в работе [3], сплошной – в работе [2].

E-mail: amkaplan@mail.ru (Каплан Анатолий Моисеевич).

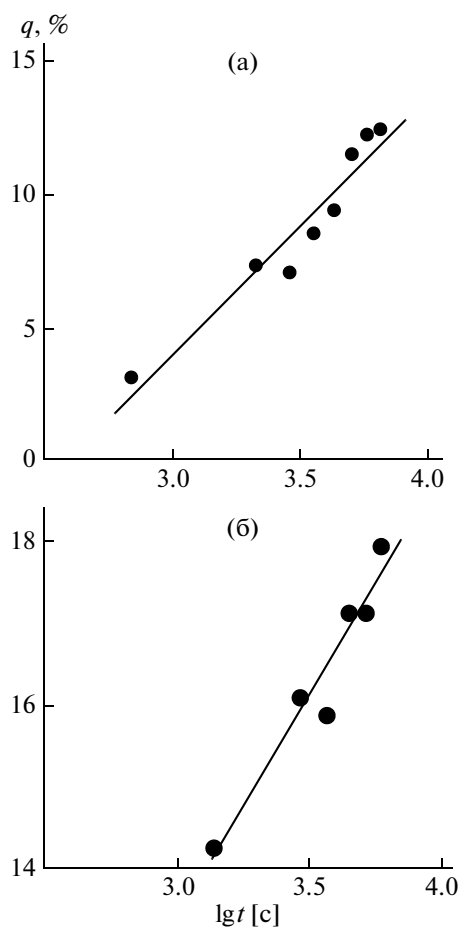


Рис. 2. Кинетика твердофазной полимеризации акриламида при 323 (а) и 334 К (б) в координатах $q - \lg t$.

ми данными [3] по постполимеризации акриламида в течение 100 ч (рис. 1).

Отметим, что в работах [4] и [9] было определено значение минимальной энергии активации скорости твердофазной полимеризации акриламида $E_{min} = 80 \pm 8$ кДж/моль. Используя другие известные значения параметров твердофазной постполимеризации акриламида, можно оценить минимальное время t_{min} , составляющее несколько минут, в течение которых нельзя пользоваться формулой (1). Поскольку за такое малое время образуется незначительное количество полимера по сравнению с большими временами, для которых уже правомерно использовать формулу (1), указанный недостаток логарифмического формализма также следует считать несущественным.

Вторым аргументом против описания кинетики твердофазной постполимеризации акриламида логарифмической зависимостью автор [1] считает якобы увиденное им на приведенных в работе [2] кривых рисунка 2 из работы [4] “наличие предельного выхода полимера в изотермике”.

На наш взгляд, такой безоговорочный вывод при сравнительно низкой точности определения выхода полимера представляется, пользуясь терминологией автора [1], плодом его заинтересованного воображения. В действительности приведенные на рис. 2 в координатах $q - \lg t$ экспериментальные данные работы [4] по кинетике постполимеризации акриламида при разной температуре (323 и 334 К) демонстрируют неуклонный рост выхода полимера с увеличением времени осуществления процесса и хорошо описываются прямыми, построенными методом наименьших квадратов. Отметим, что при построении прямых на рис. 2 не включали экспериментальные точки из работы [4], отвечающие временам, меньшим t_{min} , когда формула (1) неприменима.

Для ответа на указанную автором [1] безосновательность использования нами ссылки на работу [3] предлагается внимательно рассмотреть рис. 1. На этом рисунке в координатах $q - \lg t$ представлены два способа аппроксимации экспериментальных данных, отмеченных точками. В оригинальной работе [3] для аппроксимации экспериментальных данных использовали кривую (пунктир), лишь незначительно отличающуюся от представленной в работе [2] прямой (сплошная линия). Видно, что в пределах точности эксперимента оба способа аппроксимации правомерны. Следовательно, безосновательным является на самом деле критическое замечание автора [1].

Заметим также, что сравнение кривых, описывающих кинетику постполимеризации акриламида при 323 и 334 К по нашей методике (см. рис. 2) и по формальной процедуре с учетом предположенного автором [1] и подбираемого им не указанным способом “предельного выхода полимеризации” ([1], рис. 1б), далеко не в пользу физически необоснованного подхода автора [1].

Таким образом, показано, что все высказанные В.И. Иржаком критические замечания к нашей работе [2] несправедливы.

Для серьезного рассмотрения предложенного им альтернативного способа “описания кинетики твердофазной постполимеризации по закону реакции первого порядка с учетом предельной конверсии” не хватает ответов на следующие естественные вопросы.

1. Каков физический смысл понятия “предельная конверсия”?
2. Почему и каким образом такая конверсия зависит от температуры?

3. Насколько правильно при общепринятом, в том числе автором [1], представлении о полихронности твердофазных процессов описывать постполимеризацию акриламида на протяжении

длительного времени с помощью единой константы скорости роста?

4. Каким образом можно объяснить, что наклон кинетической кривой 2 (при 334 К) на приведенном в работе [1] рис. 1б заметно меньше наклона кривой 1 (при 323 К)? Ведь это означает, что определенная указанным способом константа скорости постполимеризации уменьшается при увеличении температуры, что противоречит данным работ [4, 9], да и вообще привычным представлениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. Б. 2011. Т. 53. № 2. С. 339.
2. *Каплан А.М., Чекунаев Н.И.* // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 1. С. 149.
3. *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.
4. *Chachaty C., Forchioni A.* // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. P. 1905.
5. *Михайлов А.И.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980.
6. *Эммануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988.
7. *Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н.* Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986.
8. *Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф., Жданов В.П.* Туннелирование электрона в химии. Новосибирск: Наука, 1985.
9. *Каплан А.М.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1976.