

И. П. КИМ, А. М. КАПЛАН, А. И. МИХАЙЛОВ, И. М. БАРКАЛОВ,
член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСТРАДИАЦИОННЫХ РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТВЕРДОМ ИЗООКТАНЕ

В последнее время показаны широкие возможности калориметрического исследования радиационных твердофазных процессов (¹⁻⁴), происходящих как в ходе самого облучения, так и в постреакциях. При этом, однако, основное внимание в проведенных до сих пор калориметрических экспериментах уделялось изучению цепных экзотермических процессов полимеризации и постполимеризации (²⁻⁴). Единственным исключением явилось пока наблюдение поглощения энергии радиации в эндотермических процессах образования радикалов и ионов при облучении углеводов (¹).

Нас интересовали экзотермические процессы гибели различных активных центров в постпревращениях облученных насыщенных углеводородов при их размораживании. Интерес этот был обусловлен желанием установить, сколь велика могла быть поправка на не связанные с полимеризацией рекомбинационные экзотермические процессы в наших предыдущих, калориметрических наблюдениях радиационной постполимеризации (⁴).

Таким образом, описываемые здесь опыты, объектом которых был выбран изооктан (2, 2, 4-триметилпентан), явились необходимым методическим дополнением к полимеризационным экспериментам (⁴). Вместе с тем, как будет видно из дальнейшего, их результаты представляют самостоятельный интерес. Проведение описываемых далее измерений и установление порядка величины поправки теплоты полимеризации на рекомбинационные процессы стало возможным благодаря резкому повышению чувствительности и стабильности диатермического калориметра, применявшегося в наших наблюдениях процессов полимеризации (⁴). Изооктан (т. кип. 99,4° С, n_D^{20} 1,3917) обезгаживали в калориметрической кювете при давлении 10^{-2} тор и запаивали. Как видно из рис. 1, А, при разогреве от 77° К на термограмме регистрируется лишь плавление при 163° К с теплотой $Q = 17 \pm 3$ кал/г, и в согласии с данными (⁵) отсутствуют какие-либо фазовые переходы.

Очевидно, что если в исследуемой системе не протекает никаких цепных экзотермических реакций, то выделяющееся тепло будет отвечать запасу энергии, накопленному в веществе при низкотемпературном радиоллизе за счет стабилизации ионов, радикалов и др. После облучения на γ -источнике Co^{60} (при 77° К) образцы разогревались в калориметре. При этом, как видно из рис. 1, Б, в области температур $130 \div 145^\circ$ К наблюдается заметное тепловыделение. Зависимость интегрального тепловыделения Q , отвечающего площади под пунктирной кривой рис. 1, от дозы облучения представлена на рис. 2.

Для выяснения роли ионных состояний в регистрируемом экзотермическом процессе был применен метод оптического отбеливания (см., например, (⁴)). Для этого мелкодисперсную суспензию твердого облученного изооктана ($D = 5$ Мрд) в жидком азоте подвергали действию видимого и ультрафиолетового света лампы ДКШ-1100 в течение 3 час. При этом наблюдалось некоторое уменьшение тепловыделения, которое, однако, сравнимо с ошибкой эксперимента (достигающей 50% в начальной стадии накопления активных центров — см. рис. 2). Таким образом, вклад от рекомбинации ионов не превышает, видимо, указанной величины.

Центр температурного интервала тепловыделения практически совпадает с 135° К — температурой, при которой по данным (⁶) наряду с ги-

белю радикалов частично идет и реакция изомеризации. Если отнести наблюдаемое тепловыделение к акту рекомбинации радикалов, то, приняв приближенно для теплоты рекомбинации энергию разрыва С—С-связи

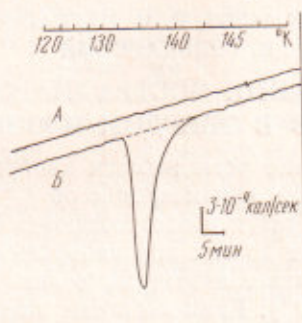


Рис. 1

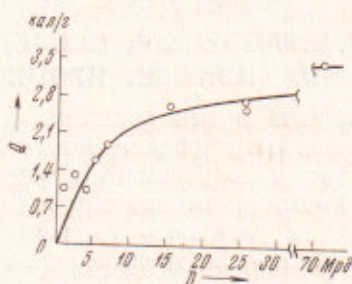


Рис. 2

Рис. 1. Калориметрические кривые размораживания медленно охлажденного образца изооктана: А — необлученного, В — облученного дозой 4,2 Мрд

Рис. 2. Зависимость величины тепловыделения (Q) в изооктане от дозы предварительного облучения (D)

$E_{C-C} \approx 80$ ккал/моль, можно оценить концентрацию реагирующих частиц

$$N = 2Q6,02 \cdot 10^{23} / E_{C-C}$$

и их радиационный выход $G \approx (6 \pm 3)$ (оцениваемый, естественно, из начального участка кривой рис. 2). Как видно, эта величина того же порядка, что и выход радикалов $G = 2,5$, полученный методом э.п.р. в (6).

Таким образом, вклад теплоты рекомбинационных процессов в измеряемую теплоту постполимеризации (считая приведенное выше значение G верхним пределом этой величины для органических соединений) составляет, например, в случае акрилонитрила не более 5%. Этот вклад, по-видимому, должен быть значительно более существенным для полимеризации соединений типа фенилацетилена и парадиэтилбензола, дающих короткоцепочечные полимеры, а также типа гексаметилциклотрисилоксана и др., где мала теплота полимеризации.

Итак, калориметрическим методом наблюдались рекомбинационные пострадиационные процессы в твердых органических соединениях. Сопоставление полученных данных с радикальными процессами в облученном изооктане позволяет заключить, что не менее половины выделившегося тепла связано с рекомбинацией свободных радикалов, стабилизированных при низкотемпературном радиолизе. Дальнейшее повышение точности такого сопоставления концентрации особенно желательно для уточнения энергии рекомбинации радикалов в твердой фазе и выяснения вопроса о том, отличается ли (и сколь сильно) эта энергия от аналогичной величины для газовой фазы. Несомненный интерес представило бы также применение калориметрического метода для изучения рекомбинации ионных состояний, как возможный путь определения абсолютных концентраций ионов, стабилизирующихся при низкотемпературном радиолизе.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
30 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе, Хим. высоких энергий, 2, 54 (1968). ² Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе, там же, 2, 61 (1968). ³ И. Г. Гусаковская, В. И. Гольданский, там же, 2, 46 (1968). ⁴ А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин и др., там же, 3, 461, № 5 (1969), ЦАН, 190, № 61 (1970). ⁵ G. S. Parks, H. M. Huffman, S. B. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 52, 1032 (1930); K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., 62, 1224 (1940). ⁶ А. Л. Карасев, Исследование методом ЭПР радиолиза органических соединений в различных матрицах, Кандидатская диссертация, М., 1969.