

А. Ю. ШАУЛОВ, А. М. БРОДСКИЙ,
член-корреспондент АН СССР П. С. ЕНИКОЛОЯН

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ РАСТВОРЕНИЯ БИНАРНОЙ ЖИДКОСТИ

Исследованиями последних лет показано, что вблизи критической точки растворения бинарной жидкости и критической точки фазового равновесия газ — жидкость наблюдается аномальное изменение ряда физических свойств системы (падение коэффициента диффузии (¹⁻⁴), увеличение радиуса корреляции (^{5, 6}), увеличение вязкости (⁷) и др.). Очевидно, что столь сильное изменение физических свойств системы должно привести к изменению кинетики и механизма химического превращения в условиях критических точек. С целью исследования влияния аномалий критического состояния на кинетику химической реакции была выбрана реакция полимеризации, которая позволяет получать информацию о свойствах системы не только по скорости превращения, но и по другим параметрам, в частности по длине полимерной цепи.

Выбор компонентов бинарной смеси и условий проведения процесса основывался на требовании минимального возмущения системы в результате химического превращения. Критическая точка растворения бинарной жидкости характеризуется двумя параметрами: определенной температурой и определенным соотношением компонентов смеси. Проведение химического процесса, сопровождаемое тепловым эффектом реакции, изменением концентрации исходных компонентов, а также появлением продуктов химического взаимодействия, может привести к нарушению критических условий в системе. Поэтому, с целью максимально возможного уменьшения этих эффектов процесс проводился 1) в строго изотермических условиях, что давало возможность осуществлять отвод тепла, выделяющегося в процессе реакции и при поглощении γ -излучения стенками реакционного сосуда (точность термостатирования $\pm 0,01^\circ\text{C}$); 2) при малых глубинах превращения исходных компонентов (до 3%). В результате взаимодействия в системе образовывался продукт реакции — полимер, который был нерастворим в исходной смеси, что позволяло избегать появления новых компонентов в исследуемой среде. Надо отметить, что реакция полимеризации является удобной в этом отношении, так как скорость процесса полимеризации значительно превышает скорость других реакций, возможных при облучении.

В качестве компонента исходной бинарной жидкости был выбран мономер акрилонитрил (АН), условия и механизм полимеризации которого достаточно хорошо изучены (⁸). Вторым компонентом использовали *n*-гептан, являющийся в данном случае «инертным» растворителем акрилонитрила. Иницирование процесса полимеризации АН осуществлялось γ -излучением Co^{60} . Реакцию проводили в стеклянных ампулах, помещенных в горизонтальном положении в термостат. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин. до облучения и также во время облучения. Суммарная доза облучения около 10^{17} эв/мл. Чистота исходного АН 99,92 вес.%, чистота гептана 99,80 вес.%, анализ проводился хроматографически. Продукты хранили над гидридом кальция и многократно перегоняли на вакуумной установке. Ампулы наполняли под вакуумом при давлении не более 10^{-3} мм. рт. ст. Контроль ко-

личества исходного АН и образовавшегося полимера (ПАН) осуществляли по весу с точностью $\pm 0,0002$ г. Скорость полимеризации определяли как долю превращенного вещества в единицу времени, так как на ранних стадиях процесса глубина превращения АН является линейной функцией времени реакции (⁹). Полимер, полученный в результате облучения, представляет собой белое хлопьевидное вещество, находившееся в ампуле во взвешенном состоянии. Молекулярный вес полиакрилонитрила (ПАН) определяли вискозиметрическим методом. Степень полимеризации около 2000.

Наличие критической точки растворения определяли визуально по исчезновению мениска, при этом температура контролировалась с точностью $\pm 0,01^\circ$. На рис. 1 представлена экспериментальная кривая взаимной растворимости смеси акрилонитрил — *n*-гептан ($t_{кр} = 18,0^\circ$, критическая концентрация АН 39,5 вес. %).

С целью выяснения особенностей протекания химического процесса вблизи критической точки была исследована зависимость скорости реакции (w , % превращения в единицу времени) от состава бинарной смеси при различных температурах (сечение $e - e$, $c - c$, $d - d$, рис. 1), а также от температуры при постоянном составе. Измерены молекулярные веса полиакрилонитрила (ПАН), полученного в различных условиях.

Так как снижение температуры ниже критической приводит к расслаиванию системы — появлению фазы, обогащенной мономером, необходимо определение порядка реакции по концентрации мономера. Полимеризация акрилонитрила при $t > t_{кр}$ ($t = 22^\circ$, сечение $e - e$, рис. 1) в гомогенной исходной среде показала, что относительная скорость реакции не зависит от концентрации мономера, что согласуется с литературными данными (⁸). Проведение процесса при $t < t_{кр}$ ($t = 15,7^\circ$, сечение $d - d$, рис. 1) в условиях расслаивания и в гомогенной среде позволяет утверждать, что порядок скорости реакции по концентрации мономера несколько меньше единицы. Иная закономерность обнаружена при исследовании аналогичной зависимости при $t = t_{кр}$ ($t = 18,0^\circ$, сечение $c - c$, рис. 1). Из рис. 2 видно снижение скорости процесса в окрестности критической точки растворения ($t = 18,0^\circ$, концентрация АН 39,5 вес. %). Это указывало на то, что в случае, если обнаруженная аномалия характерна для процесса полимеризации в критических условиях, то следовало ожидать ее проявления и в температурной зависимости скорости реакции (процесс проводился при критической концентрации мономера) при прохождении критической температуры. Принятое предположение было подтверждено экспериментальными данными (рис. 3).

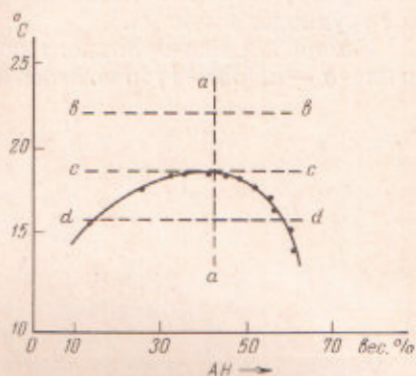


Рис. 1. Кривая взаимной растворимости акрилонитрила и *n*-гептана

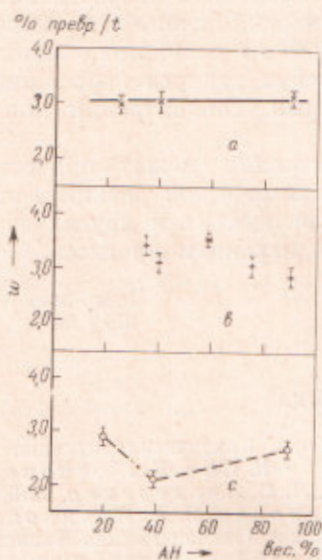


Рис. 2. Зависимость w от концентрации акрилонитрила при различных температурах. $a - t = 22^\circ \text{C}$, сечение $b - b$, $b - t = 15,7$, сечение $d - d$, $c - t = 18,0^\circ$, сечение $c - c$, рис. 1

Следует отметить, что скорость полимеризации вблизи точки расслаивания на фазовой кривой взаимной растворимости ($t = 15,7^\circ$, концентрация АН 58,5 вес.%, сечение $d-d$, рис. 1) не уменьшается, что можно было бы ожидать в случае, если полученная аномалия характерна для всей кривой равновесия. Точность термостатирования на боковой ветви фазовой кривой растворимости была несколько ниже точности термостатирования вблизи критической точки, так как при малом снижении температуры появляется незначительное количество новой фазы, которое трудно наблюдаемо.

Изменение молекулярного веса ПАН с изменением температуры (сечение $a-a$, рис. 1) оказалось симбатным изменению скорости реакции

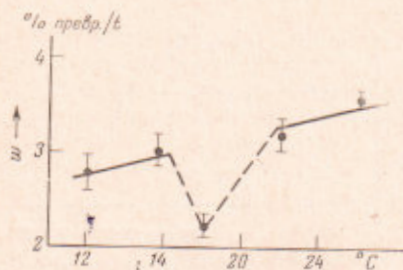


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость w при постоянной концентрации акрилонитрила, равной концентрации его в критической точке (сечение $a-a$, рис. 1)

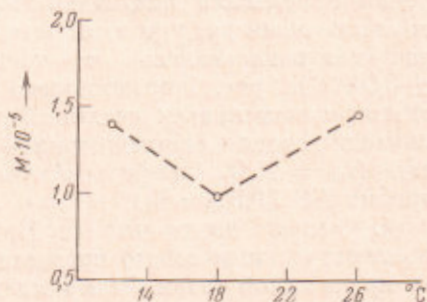


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость молекулярного веса полиакрилонитрила от температуры. Полимер получен при тех же условиях, что и на рис. 3

(рис. 4). Этот факт указывает на то, что аномальное поведение скорости полимеризации не может быть объяснено изменением скорости иницирования, а связана с самим ростом полимерной цепи, что может объясняться различными аномалиями критического состояния, такими как падение коэффициента диффузии, увеличение радиуса корреляции межмолекулярного взаимодействия, флуктуациями концентрации мономера и др.

Каждое из этих свойств критического состояния может привести к установленному аномальному ходу скорости химической реакции, поэтому необходима постановка дальнейших кинетических и других экспериментов, позволяющих раскрыть детальный механизм процесса.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, В сборн. Критические явления и флуктуация в растворах, Изд. АН СССР, 1960, стр. 45. ² В. Chu, F. J. Schones, Phys. Rev. Letters, 21, 6 (1968). ³ Н. Е. Хазанова, Л. С. Лесневская, ЖФХ, 40, 2330 (1966). ⁴ И. Р. Кричевский, Ю. В. Цеханская, З. А. Полякова, ЖФХ, 6, 1333 (1966). ⁵ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, «Наука», 1958. ⁶ P. Berge, P. Calmetts, V. Volochine, Phys. Letters, A, 27, № 9, 637 (1968). ⁷ Critical Phenomena, Ed. by M. S. Green, J. V. Sengers, N. Y., 1966. ⁸ Томас, Химия и технология полимеров, 5, 30 (1962). ⁹ L. Wuckel, In: E. Rexer, L. Wuckel, Chemische Veränderungen von Stoffen durch energiereiche Strahlung, Leipzig, 1965, S. 193.