

Д. П. КИРЮХИН, А. М. КАПЛАН, И. М. БАРКАЛОВ,
член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ

ПРИМЕНЕНИЕ АДИАБАТИЧЕСКОГО КАЛОРИМЕТРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ ОБРЫВА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТВЕРДОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПОЛЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ И ПРИ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В последнее время прямыми калориметрическими измерениями было показано протекание радиационной полимеризации твердого формальдегида (ФА) при температуре 80—90° К⁽¹⁾. Кинетика этого интересного процесса, протекающего с высоким радиационным выходом $G(-M) \geq 10^5$ при столь низких температурах была исследована с применением дифференциального сканирующего калориметра⁽²⁾. Однако инерционность использованного в⁽²⁾ калориметра (100—200 сек.) не позволила измерить константу обрыва, а также исследовать ранние стадии процесса полимеризации.

В настоящей работе исследована кинетика полимеризации твердого ФА в поле γ -излучения Co^{60} при помощи адиабатического калориметра с инерционностью 5—7 сек. и в поле тормозного γ -излучения пучка электронов с энергией 5 Мэв при помощи еще менее инерционного (0,3—0,5 сек.) пленочного адиабатического калориметра. Адиабатический калориметр для измерения тепловых эффектов в поле γ -излучения Co^{60} (рис. 1) представлял собой тонкостенный коваровый капилляр 4 диаметром 2 мм, в который запаивалась навеска исследуемого вещества. На внешнюю поверхность коварового капилляра был намотан платиновый термометр сопротивления и константановый калибровочный нагреватель 3. Калориметр подвешивали в медном тепловом экране 1, который помещали в закрытый медный патрон 2, имеющий в начале эксперимента температуру 77° К. Всю сборку подвешивали в вакуумной рубашке 6, которую помещали в сосуд Дьюара с жидким азотом. Калориметр градуировали с помощью калибровочного нагревателя, чувствительность калориметра $(5-8) \cdot 10^{-6}$ кал/сек, инерционность 5—7 сек.

ФА намораживали внутрь коварового капилляра, охлаждаемого жидким азотом из газовой фазы со скоростью 0,1 г/мин, капилляр запаивали и калориметр помещали в охлажденной жидким азотом вакуумной рубашке, где создавали вакуум 10^{-5} тор. Вес замороженного ФА был $\sim 0,4$ г, что составляет 10% общего веса калориметра. Калориметр с ФА помещали в камеру установки Co^{60} в область, где мощность γ -излучения составляет $(0,5 \div 2,3)$ рад/сек. При мощностях дозы (0,5 рад/сек) калориметр не реги-

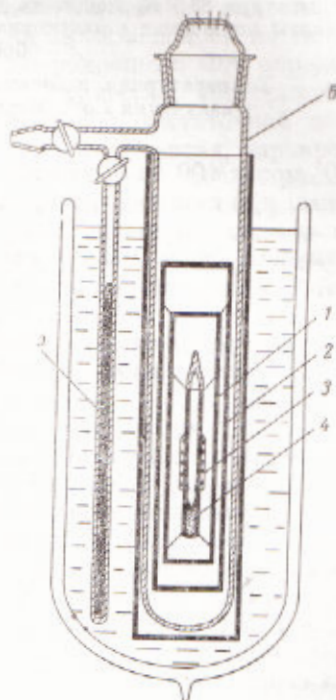


Рис. 1. Схема адиабатического калориметра для исследования полимеризации в поле γ -излучения Co^{60} . 5 — угольный нанос; остальные объяснения в тексте

стрирует тепловыделения за счет поглощения γ -излучения, при более высоких мощностях дозы вносились соответствующие поправки.

Как видно из рис. 2, при включении γ -излучения в ФА регистрируется сильное тепловыделение. Была проведена серия таких экспериментов. Среднее значение радиационного выхода полимеризации ФА при 83—84° К и мощности дозы 1,1 рад/сек, полученное из этой серии, составляет (4—5) ·

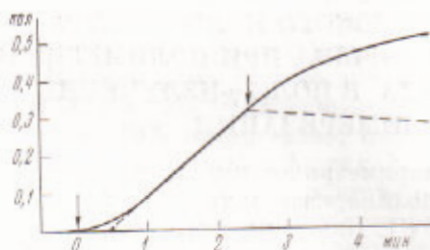


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика тепловыделения при полимеризации ФА в поле γ -излучения Co^{60} . Температура 83,5° К, мощность дозы 1,1 рад/сек; вес ФА 0,4 г. Стрелками указаны моменты включения γ -излучения. Пунктирная линия — сигнал калориметра в калибровочном эксперименте

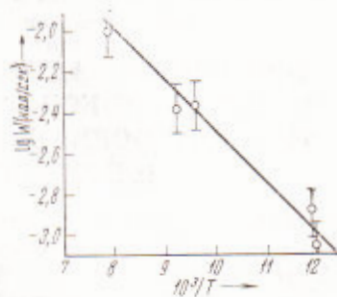


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость скорости полимеризации твердого ФА в поле γ -излучения Co^{60} . Мощность дозы 1,1 рад/сек; доза 100—300 рад.

· 10^5 молек/100 эв *, что хорошо согласуется с полученными ранее значениями при помощи диатермического калориметра (¹, ²). При интегральных дозах в эксперименте, больших 1000 рад, несмотря на то, что глубина превращения очень мала — всего ~ 1%, становится заметным уменьшение скорости полимеризации в процессе облучения. Весьма интересен тот факт, что если ту же дозу облучения давать в несколько приемов по 100—200 рад с темновыми промежутками между облучениями 2—3 мин., то скорость полимеризации, а соответственно, и радиационный выход падают в 2—3 раза.

На рис. 2 видно, что после выключения γ -излучения тепловыделение не прекращается моментально, а благодаря постполимеризации продолжается, но скорость его убывает во времени (сравни с пунктирной кривой, полученной при мгновенном выключении нагревателя калориметра в калибровочном эксперименте). Аппроксимируя указаный спад скорости тепловыделения экспонентой, удается оценить константу обрыва полимерной цепи в твердом ФА в начальный период времени после выключения γ -излучения: $K_0 \approx 7 \cdot 10^{-3} \div 10^{-2}$ сек⁻¹. Была проведена серия экспериментов, подобных представленному на рис. 2, но при разных исходных температурах ФА. Эта серия позволила проследить температурную зависимость скорости полимеризации ФА в поле γ -излучения.

Как видно на рис. 3, в интервале температур 80—130° К скорость полимеризации ФА возрастает с ростом температуры. Если теперь эту температурную зависимость спрямить в общепринятых аррениусовских координатах, то энергия активации составит $1,5 \pm 0,5$ ккал/моль (см. рис. 3). Это значение хорошо согласуется с величиной, полученной в (³).

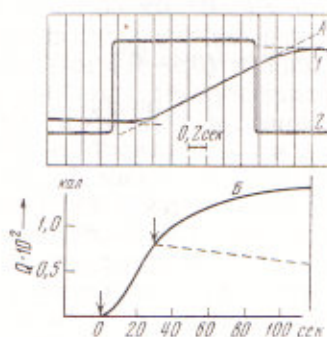
Начальную стадию полимеризации в описанных выше экспериментах исследовать не удалось, потому что время выключения γ -излучения составляет 20—30 сек. ** (см. начальный участок на рис. 2).

* При расчете выхода принимали теплоту полимеризации ФА равной 400 кал/г (³).

** Источники Co^{60} на установке поднимаются в рабочее положение механически, так что мощность дозы достигает максимума за 20—30 сек.

Для того чтобы оценить константу обрыва полимерной цепи непосредственно в поле γ -излучения, был сконструирован пленочный адиабатический калориметр малой инерционности. Калориметр представлял собой алюминиевый диск (диаметр 20 мм, толщина 0,05 мм) с приклеенным к нему

Рис. 4. А — фотография осциллограммы калибровки пленочного калориметра: 1 — зависимость от времени сигнала калориметра, 2 — ток через калибровочный нагреватель калориметра. В — кинетика тепловыделения при полимеризации ФА в поле тормозного γ -излучения. Температура 80° К, вес ФА 0,03 г (толщина слоя $\sim 0,2$ мм), мощность дозы 7 рад/сек. Стрелками указаны моменты включения и выключения электронного пучка. Пунктирная линия — сигнал калориметра в калибровочном эксперименте



термометром сопротивления и калибровочным нагревателем. Его подвешивали в тепловых экранах и вакуумной рубашке аналогично описанной выше конструкции. Намораживание ФА на диск производилось из газовой фазы через специальный капилляр. Вес намороженного ФА определяли по весу поли-ФА после проведения калориметрического эксперимента (перед вскрытием калориметра ФА облучали дозой, достаточной для 100% полимеризации). Вес ФА, используемого в экспериментах, варьировали от $1,5 \cdot 10^{-2}$ до $7 \cdot 10^{-2}$ г, так что толщина слоя твердого ФА на диске калориметра была 0,1—0,5 мм. Для определения инерционности калориметра сигналы с калибровочного нагревателя или электронного тока с тормозной мишени и термометра сопротивления были записаны на шлейфном осциллографе. На осциллограмме (рис. 4а) видно, что инерционность калориметра составляет 0,3—0,5 сек.

При помощи пленочного калориметра были проведены измерения скорости полимеризации ФА в поле γ -излучения, возникающего при торможении пучка электронов с энергией 5 Мэв. Использование такого источника для определения малых характеристических времен обрыва было вызвано тем, что его можно было включать, в отличие от установки Co^{60} , весьма быстро ($\sim 1 \mu\text{сек}$). Вначале при помощи пленочного калориметра были проведены измерения мощности дозы тормозного γ -излучения. Интенсивность тормозного излучения оказалась пропорциональна электронному току на тормозной мишени при токах от 1 до 12 $\mu\text{а}$. В экспериментах использовали интенсивность тормозного излучения от 3 до 40 рад/сек. На рис. 4б представлены результаты измерения при помощи пленочного калориметра скорости полимеризации твердого ФА при 80° К в поле тормозного γ -излучения. Видно, что за время порядка 2—3 сек. скорость полимеризации достигает стационарного значения. Следовательно, константа обрыва полимерной цепи ФА в поле γ -излучения $K_0 \approx 1 \text{ сек}^{-1}$. Оценка константы обрыва постполимеризации из данных, полученных на пленочном адиабатическом калориметре, дает величину $K_0 \approx (1-2) \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$. Следует подчеркнуть, что спад скорости полимеризации лишь в начальный период времени описывается приведенными константами обрыва. При длительных временах спад скорости замедляется. Такой сложный характер спада скорости полимеризации твердого ФА после выключения ионизирующего излучения может быть связан с процессом «застывания» полимерной цепи. Это явление, видимо, довольно распространено для твердофазной полимеризации, наблюдалось ранее для акрилонитрила (*). Радиационный выход полимеризации $G(-M)$ при 80° К в опытах с пленочным калориметром составил $G(-M) \approx (1 \div 3) \cdot 10^5$. Эта

величина хорошо совпадает с величинами $G(-M)$, полученными при помощи других калориметров (¹, ²).

Таким образом, в настоящей работе наряду с оценкой величины константы обрыва полимерной цепи ФА в поле γ -излучения при 80° К показано, что кинетические параметры, полученные для радиационной полимеризации массивных образцов ФА (размер 0,2—1 см), хорошо согласуются с данными для радиационной полимеризации образцов ФА в виде тонких пленок (0,1—0,5 мм) при использовании γ -излучения.

В дальнейшем представляет интерес провести измерения скорости полимеризации твердого ФА в еще более тонких пленках, вплоть до 10^{-5} см. Известно, что поверхностные слои кристаллов (10^{-4} — 10^{-6} см) существенно отличаются по своим физическим свойствам от объемных, поэтому и характер химических реакций в поверхностных слоях, как правило, существенно иной (³). В этой связи было бы весьма интересно провести сравнение полученных здесь кинетических параметров, твердофазной полимеризации ФА в поле γ -излучения с характеристиками полимеризации ФА при облучении его киловольтными электронами, пробег которых, а следовательно, и зоны реакции полимеризации в твердой фазе составляют $2,5 \cdot 10^{-5}$ см (⁶). Можно ожидать, что в последнем случае константа обрыва цепи будет еще большей, а наблюдаемая скорость реакции полимеризации — существенно меньшей. Кроме того, в условиях облучения киловольтными электронами лишь очень тонкого поверхностного слоя на наблюдаемой скорости полимеризации и выходе полимера может заметно сказываться различие условий, в которых растущая полимерная цепь способна (например, в области фазовых переходов) или не способна выходить за пределы облучаемого объема.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
15 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан и др., Высокомолек. соед., Б12, 491 (1970).
- ² Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан и др., Препринт ИХФ АН СССР, М., 1970.
- ³ F. S. Dainton, K. I. Ivin, D. A. G. Walmsley, Trans. Farad. Soc., 55, 61 (1959).
- ⁴ А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин и др., ДАН, 190, № 6, 1387 (1970).
- ⁵ Ф. Ф. Волькенштейн, Кинетика и катализ, 11, в. 2, 395 (1970).
- ⁶ Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе, Хим. высоких энергий, 2, 54 (1968).