

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

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ РАЗВИТИЯ ЦЕПИ  
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПОЛЕ  
ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ 5—80° К**

Прямыми калориметрическими измерениями тепловыделения при полимеризации было продемонстрировано протекание цепной реакции полимеризации формальдегида (ФА) в поле  $\gamma$ -излучения при 15—140° К и были исследованы ее кинетические характеристики (1—3). Оказалось, что ниже температуры жидкого азота температурная зависимость скорости полимеризации ФА становится весьма слабой. Было высказано предположение, что отсутствие наблюдаемой энергии активации в этом температурном интервале связано с проявлением специфического механизма развития цепи в твердом теле, для понимания которого требуется введение новых теоретических представлений. Однако необходимо было убедиться в том, что слабая температурная зависимость скорости полимеризации ФА не является, например, следствием компенсации энергии активации роста и обрыва, а отображает реальную слабую зависимость времени развития одного звена полимерной цепи от температуры. Поэтому целью настоящей работы и явилось измерение времени развития полимерной цепи, т. е. эффективной константы обрыва при полимеризации ФА в поле  $\gamma$ -излучения при 5—80° К.

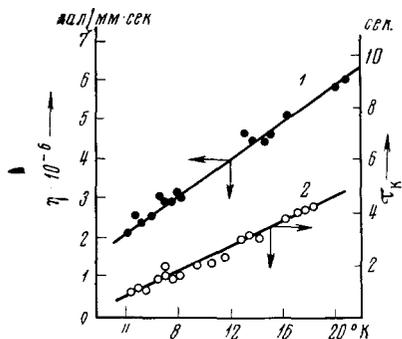


Рис. 1

Рис. 1. Изменение калибровочной постоянной  $\eta$  и характеристического времени  $\tau_k$  калориметра с температурой

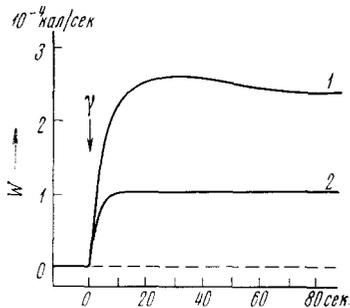


Рис. 2

Рис. 2. Изменение скорости тепловыделения в начальный период облучения. 1 — внутри калориметра ампула с мономером; 2 — аналогичный эксперимент с поли-ФА. Навеска образца  $\sim 0,25$  г, мощность дозы 45 рад/сек

Для измерений характеристического времени развития полимерной цепи в твердом ФА использовали диатермический калориметр малой инерционности. В качестве чувствительного элемента применяли термопару Cu — Au — Fe. На цилиндре ( $d = 5$  мм,  $h = 30$  мм) из медной фольги, в который помещали стеклянную тонкостенную ампулу с твердым ФА, был расположен калибровочный нагреватель и измерительная термопара.

Этот цилиндр подвешивали в стеклянном цилиндре, содержащем теплообменный гелий, и всю сборку погружали в криостат с жидким гелием. В эксперименте проводили регистрацию изменения температуры тела калориметра. Величина разогрева тела калориметра  $\Delta T$  была пропорциональна скорости тепловыделения в исследуемом веществе. Градуировку калориметра проводили как с использованием калибровочного нагревателя, так и при помощи нагрева  $\gamma$ -излучением известной мощности. Абсолютная температура образца ФА измерялась с точностью  $\pm 0,5$ .

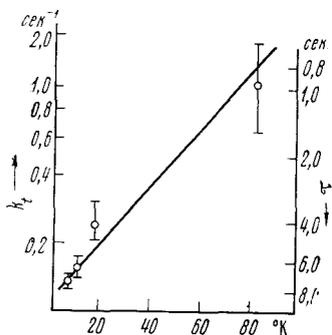


Рис. 3. Температурная зависимость среднего времени цепи в ФА в поле  $\gamma$ -радиации. Время развития цепи при 80° К определено ранее (2)

Изменение калибровочной постоянной  $\eta$  и характеристического времени  $\tau_k$  использованного в работе калориметра с температурой приведены на рис. 1.

Поскольку источники  $Co^{60}$  на установке поднимаются в рабочее положение механически и мощность дозы достигает максимума за 20—30 сек., то для определения малых характеристических времен было использовано специальное малоинерционное устройство для включения  $\gamma$ -излучения. Гелиевый криостат с калориметром помещали в свинцовый ящик с узким окном, закрытым свинцовой заслонкой. Вся сборка располагалась в поле  $\gamma$ -излучения  $Co^{60}$ . Свинцовую заслонку подвешивали на тонкой капроновой нитке, которую можно было пережигать электрическим нагревателем. Падая, заслонка открывала окно и производила включение  $\gamma$ -излучения за  $\sim 0,05$  сек.

При помощи регистрирующей системы записывали изменение скорости тепловыделения, связанного с полимеризацией ФА, во времени. На рис. 2 видно, что после включения  $\gamma$ -излучения (падения заслонки) скорость тепловыделения довольно быстро возрастает от нуля до некоторого значения (кривая 1). При дальнейшем облучении скорость полимеризации начинает медленно спадать, что связано с уменьшением в ходе процесса константы роста (3). Аппроксимируя кинетику нарастания скорости полимеризации после включения иницирующего излучения (рис. 2, 1) зависимостью  $W = W_0(1 - e^{-t/\tau})$ , определяли характеристическое время процесса  $\tau$ , т. е. среднее время развития цепи в ФА. Рис. 2, 2 иллюстрирует аналогичный эксперимент, но с поли-ФА, демонстрирующий характеристическое время калориметра ( $\tau_k \sim 1-2$  сек.).

Абсолютная величина разогрева ( $\Delta T$ ) тела калориметра в таких экспериментах была не больше  $0,5^\circ$ . Представление же о максимально возможных градиентах температуры в блоке ФА можно получить, оценив адиабатический разогрев системы за время  $\sim 1$  сек. (инерционность калориметра). При помощи этого же калориметра была проведена оценка удельной теплоемкости ФА: при  $6-7^\circ K$  она составила  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  кал/г·град (эта величина того же порядка, что и для других органических веществ, например для акрилонитрила  $6 \cdot 10^{-3}$  кал/г·град при  $10^\circ K$ , для бензола  $0,8 \cdot 10^{-3}$  кал/г·град при  $6^\circ K$ ). Следовательно, адиабатический разогрев за 1 сек. для начальных скоростей  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  кал/г·сек (обычные скорости зарегистрированные в экспериментах) будет  $\Delta T < 0,3^\circ$ , и температурный градиент по блоку ФА в наших экспериментах не превышает этой величины. В действительности же он должен быть еще меньше.

Следует подчеркнуть, что определенное таким образом характеристическое время развития цепи является минимальным и описывает лишь начальные стадии процесса. С увеличением глубины превращения происходит уменьшение эффективной константы роста, и время развития цепи монотонно возрастает (2, 3).

Из серии экспериментов, аналогичных приведенному на рис. 2, но выполненных при разных температурах, была получена температурная зависимость времени развития цепи или эффективной константы обрыва. Эта зависимость представлена на рис. 3. Время развития цепи при  $80^\circ\text{K}$  было измерено ранее <sup>(2)</sup> и оказалось равным  $\sim 1$  сек. При радиационном выходе инициирования цепей  $g = 1$ , это отвечает времени развития одного звена цепи при  $80^\circ\text{K} \sim 10^{-5}$  сек.

При понижении температуры с  $80$  до  $5^\circ\text{K}$  время развития цепи возрастает меньше чем на порядок. Таким образом, теперь можно сделать вывод, что слабая температурная зависимость скорости полимеризации ФА (см. <sup>(3)</sup>) относится к константе роста полимерной цепи.

В температурном диапазоне  $80-5^\circ\text{K}$  в той же серии экспериментов было определено максимальное значение скорости и радиационный выход полимеризации ФА  $G(-M)$ . Для расчета радиационного выхода использовали значение теплоты полимеризации ФА  $8,5 \pm 1$  ккал/моль, которое было измерено в специальных экспериментах для температурного интервала  $80-140^\circ\text{K}$ . Оказалось, что ниже  $80^\circ\text{K}$  температурная зависимость радиационного выхода полимеризации ослабевает:  $G(-M) \approx 10^3$  при  $80^\circ\text{K}$  и  $G(-M) \approx 10^3$  при  $5^\circ\text{K}$ . Уменьшение  $G(-M)$  примерно в  $100$  раз при одновременном увеличении времени развития цепи почти на порядок отвечает — при постоянстве условий инициирования и передачи цепи — увеличению времени развития одного звена цепи на три порядка при понижении температуры от  $80$  до  $5^\circ\text{K}$ . В случае выполнения закона Аррениуса это отвечало бы  $E \approx 70$  ккал/моль, т. е. практическому отсутствию энергии активации.

Время развития одного звена вблизи  $5^\circ\text{K}$  можно оценить, снова приняв радиационный выход активных центров  $g = 1$ . Тогда это время оказывается  $\sim 0,01$  сек.

Сопоставляя ранее полученные данные <sup>(1-4)</sup> и результаты настоящей работы, мы приходим к выводу, что при относительно высоких температурах ( $80-150^\circ\text{K}$ ) в твердом ФА протекает преимущественно обычный процесс, требующий преодоления нормального активационного барьера в  $2-2,5$  ккал/моль. При более низких температурах ( $5-80^\circ\text{K}$ ) начинает преобладать безактивационное развитие цепи. Такое преобладание может объясняться либо наличием нескольких разных механизмов процесса, из которых при низкой температуре автоматически доминирует обладающий наименьшей энергией активации, либо туннельным протеканием пусть даже единственно возможного процесса, который идет обычным надбарьерным путем при более высоких температурах <sup>(5)</sup>.

Как показало исследование постполимеризации ФА, удается выделить два процесса полимеризации: низкотемпературный и высокотемпературный, причем активные центры, иницирующие полимеризацию при низких температурах, светочувствительны и, следовательно, могут быть ионной природы.

Длина цепи при  $5-15^\circ\text{K}$  составляет  $G(-M) / g = 1000$  мономерных звеньев. Остается открытым вопрос о том, как при очень низких температурах происходит смещение стольких мономерных единиц. Образование макромолекулы ФА (как и вообще при низкотемпературной твердофазной полимеризации) происходит, видимо, вблизи протяженных дефектов в кристаллической решетке, где энергия активации диффузии существенно понижена по сравнению с бездефектными областями. К сожалению, полимер, образовавшийся при таких низких температурах, не удастся выделить в чистом виде, поскольку при размораживании облученного ФА протекает интенсивная постполимеризация.

Таким образом, для полимеризации ФА при низких температурах можно предположить, что либо цепная реакция развивается по какому-то безактивационному механизму (например, по свободноионному), либо

развитие цепи связано с туннельным переносом электрона или протона от молекулы к молекуле ФА<sup>(5, 6)</sup>.

Экспериментальную проверку предположения о туннельном переносе протона мы хотим провести, сравнивая скорости полимеризации при 5—10° К ФА и дейтерированного ФА.

Филиал Института химической физики  
Академии наук СССР  
Черноголовка Моск. обл.

Поступило  
15 V 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан и др., *Высокомолек. соед.*, **Б12**, 491 (1970).  
<sup>2</sup> Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан и др., *ДАН*, **199**, 857 (1971). <sup>3</sup> Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан и др., *Высокомолек. соед.*, **А14**, № 10 (1972). <sup>4</sup> J. M. Barka-  
lov, D. P. Kiryukhin et al., *Symposium on Radiation Chemistry*, Tihany, Hungary, **B65**, 1971. <sup>5</sup> В. И. Гольданский, *ДАН*, **124**, 1261 (1959). <sup>6</sup> А. И. Михайлов, *ДАН*, **197**, 136 (1971).