

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

### ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИЯ $\gamma$ -ОБЛУЧЕННОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИ 20—150°К

Прямыми калориметрическими измерениями было показано эффективное протекание цепной полимеризации твердого формальдегида (ФА) в поле  $\gamma$ -излучения при 5—150°К (<sup>1, 2</sup>). Для исследования постполимеризации в настоящей работе использовалась хорошо зарекомендовавшая себя в низкотемпературных исследованиях калориметрическая методика (<sup>3, 4</sup>) с некоторыми конструктивными изменениями, позволившими расширить температурный диапазон до области жидкого гелия. Диатермический калориметр с исследуемым образцом ФА помещали в стеклянный криостат с жидким гелием. Располагая блок на различных расстояниях от уровня жидкого гелия и используя нагреватель калориметра, можно было проводить как разогрев образца, так и его термостатирование во всем диапазоне температур 5—150°К. Мономер получали пиролизом  $\alpha$ -полиоксиметилена. Тщательно высушенный и очищенный газообразный ФА намораживали в медные кюветы, которые откачивали до  $10^{-3}$  тор, заполняли газообразным гелием и запаивали.

При размораживании в калориметре необлученного ФА от 10 до 150°К не удалось наблюдать каких-либо тепловых эффектов или аномальных изменений теплоемкости. Таким образом, в твердом ФА во всем интервале 10—150°К отсутствуют фазовые превращения.

Чтобы по величине скорости тепловыделения, измеренной калориметром, рассчитать скорости полимеризации, необходимо знать удельную теплоту полимеризации ( $-\Delta H$ ) для твердого ФА. Однако в литературе имеется лишь величина  $-\Delta H$  для перехода газа ФА в полимер  $-\Delta H = 16,7$  ккал/моль (<sup>5</sup>). В этой связи нами было проведено калориметрическое определение  $-\Delta H$  для температурного интервала 80—150°К.

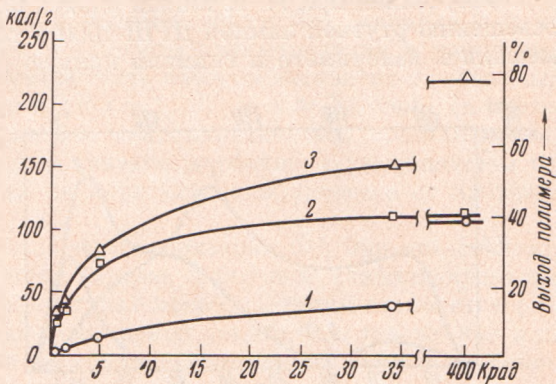
Была выполнена серия экспериментов, результаты которых представлены на рис. 1. Проводились следующие измерения: 1) определяли интегральное тепловыделение в ФА в ходе его облучения  $\gamma$ -лучами  $Co^{60}$  определенной дозой при 80°К (кривая 1), 2) после прекращения облучения образец ФА размораживали и плавил в калориметре вне зоны облучения, измеряя интегральное тепловыделение, связанное с постполимеризацией до и в момент плавления (кривая 2), 3) после плавления образца ФА калориметрическую кювету вскрывали и гравиметрически определяли суммарный выход поли-ФА (рис. 1, точки *a*). Сопоставление суммарного теплового эффекта полимеризации (кривая 3) с гравиметрическими определениями выхода полимера позволило определить среднее для всего температурного интервала значение  $-\Delta H = 8,5 \pm 1,0$  ккал/моль для твердого ФА.

Кроме того, было проведено измерение интегрального тепловыделения при полимеризации твердого ФА в поле  $\gamma$ -излучения, когда полимеризация проходила на 98—100%. В этих экспериментах получена та же величина  $-\Delta H = 8,5 \pm 1,0$  ккал/моль.

По оценкам (<sup>5</sup>) для перехода жидкий ФА — полимер  $-\Delta H = 11,1$  ккал/моль, а теплота плавления ФА 1,8 ккал/моль (<sup>4</sup>), так что для перехода твердый ФА — полимер имеем  $-\Delta H = 11,1 - 1,8 = 9,3$  ккал/моль, что хорошо совпадает с экспериментально полученным значением.

Как отмечалось ранее, при разогреве облученного образца ФА наблюдается эффективная постполимеризация (<sup>1</sup>). В ходе разогрева тепловыделение, связанное с постполимеризацией, начинается почти с той же температуры, при которой проводилось облучение (см. рис. 2). Нам удалось, например, облучая ФА при 5–10° К, наблюдать постполимеризацию вне зоны облучения уже при 15–20° К со значительными скоростями, свиде-

Рис. 1. Зависимость от дозы  $\gamma$ -облучения твердого ФА при 90° К: интегрального тепловыделения в ходе облучения (1), интегрального тепловыделения в постполимеризации при размораживании облученного образца до плавления (2), суммарного тепловыделения (3) (в постэффекте и при облучении). Треугольники ( $\Delta$ ) — выход полимера, определенный гравиметрически после размораживания образца



тельствующими о протекании цепной реакции. Таким образом, удалось продемонстрировать протекание цепной полимеризации ФА в гелиевом диапазоне температур и вне зоны ионизирующего излучения за счет ранее запасенных активных центров. Этот факт представляется нам важным для понимания механизма цепной реакции при сверхнизких температурах, поскольку он позволяет исключить из рассмотрения первичные процессы радиоллиза (короткоживущие ионы, трековые эффекты и др.).

Скорость тепловыделения возрастает с температурой, спадает, а затем вновь возрастает вплоть до плавления ФА, где падает до нуля из-за гибели

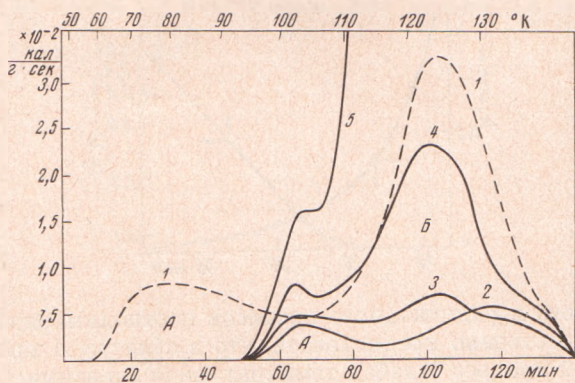


Рис. 2. Постполимеризация твердого ФА. Изменение скорости тепловыделения (полимеризации) при размораживании ФА: 1 — облученного при 58–60° К, доза  $2,0 \cdot 10^4$  рад, 2 — 5 — облученного при 90° К, дозы  $0,45 \cdot 10^3$ ,  $1,4 \cdot 10^3$ ,  $4,8 \cdot 10^3$ ,  $3,4 \cdot 10^4$  рад соответственно

активных центров, так что наблюдаются две области постполимеризации: низкотемпературная область А и высокотемпературная область В. На рис. 2 представлена серия калориметрических кривых, полученных при размораживании твердого ФА, облученного различными дозами и при разных температурах.

В области А с понижением температуры облучения снижается и температурная граница регистрируемой постполимеризации (ср. кривые 1 и 5 рис. 2). Температурные же границы области В не зависят от температуры предварительного облучения, а определяются лишь интегральной дозой облучения. С ростом дозы постполимеризация в области В регистрируется при все более низких температурах, она сливается с областью А и, если не

принять меры к обеспечению достаточной скорости теплоотвода, этот процесс может привести к тепловому взрыву (6).

Различным оказалось влияние оптического отбеливания на постполимеризацию в двух этих областях. Известно, что при оптическом отбеливании происходит гибель стабилизированных в матрице ионов, что приводит к ингибированию постполимеризации, протекающей по ионному механизму (3). Облученная при 77° К тонкая пленка ФА подвергалась в жидком азоте освещению ртутной лампой ДРШ-1000 в течение 3 час. Затем кювету помещали в калориметр и снимали кривую размораживания. Как видно на

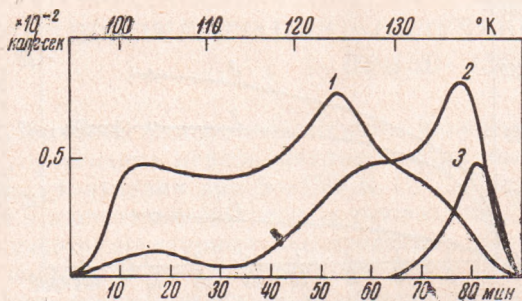
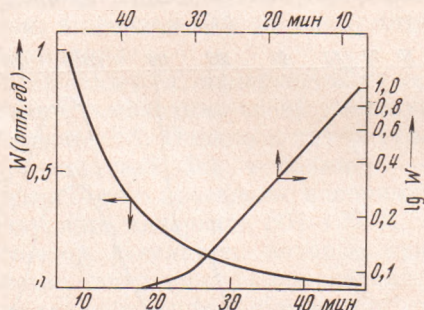


Рис. 3. Влияние на скорость постполимеризации ФА предварительного оптического отбеливания: 1 — образец облучен при 90° К, доза  $1,4 \cdot 10^3$  рад без отбеливания; 2 — тот же образец, но перед размораживанием облучен светом лампы ДРШ-1000; 3 — образец не облучен  $\gamma$ -радиацией, но перед размораживанием облучен у.-ф. светом

рис. 3, оптическое отбеливание более эффективно подавляет полимеризацию в области А и слабо влияет на полимеризацию в области В. Оптическое отбеливание не только подавляет активные центры, запасенные при радиоллизе, но и само создает центры, инициирующие полимеризацию (см. кривая 3 рис. 3). Однако облучение у.-ф. светом ФА при 77° К приводит лишь к слабой постполимеризации и только в области В.

Все перечисленные выше характеристики процесса в двух различных областях позволяют предположить, что они являются отражением слож-

Рис. 4. Изменение скорости постполимеризации ФА во времени в изотермических условиях,  $T = 103^\circ \text{K}$ , образец облучен при 80° К дозой  $5 \cdot 10^3$  рад



ной картины сочетания ионного и радикального процессов постполимеризации твердого ФА. Причем естественно предполагать, что в области А преобладающим является ионный процесс (слабая температурная зависимость скорости, ингибирование полимеризации при оптическом отбеливании), а в области В — радикальный (полимеризация протекает лишь при относительно высоких температурах, скорость монотонно возрастает с дозой предварительного облучения, оптическое отбеливание практически не влияет на полимеризацию).

В предыдущих работах (1, 2, 3) было показано, что для твердофазной полимеризации ФА, как и ряда других мономеров, характерно явление «застывания» полимерной цепи, связанное с уменьшением макроскопической константы роста полимерной цепи в ходе процесса (3). Наиболее наглядно эту кинетическую остановку можно продемонстрировать на постполимеризации ФА, так как в момент облучения наряду со спадом скорости из-за застывания полимерной цепи происходит еще и ее увеличение за счет роста концентрации активных центров.

Когда при размораживании в калориметре облученного образца ФА начиналась интенсивная постполимеризация, нагревание калориметра прекращали, включали термостатирующее устройство и через 7,5 мин. записывали изменение скорости постполимеризации во времени в изотермических условиях. Как видно из рис. 4, спад скорости постполимеризации в этих условиях происходит с характеристическим временем  $\tau = 700$  сек. Следовательно, при твердофазной полимеризации ФА, начиная с самых ранних стадий процесса, падение скорости полимеризации в изотермических условиях удается аппроксимировать набором экспонент с различными характеристическими временами от  $\tau \approx 1$  (<sup>7</sup>) до  $\tau \approx 700$  сек. (в постэффекте). Такое явление уменьшения макрокинетической константы роста полимерной цепи в ходе процесса связано, вероятно, с уменьшением подвижности мономерных молекул по мере удаления процесса от протяженных дефектов в кристалле (<sup>8</sup>).

Таким образом, протекание постполимеризации ФА при низких температурах (20–70° К) обусловлено, видимо, наличием стабилизированных ионов. При более высоких температурах преобладающим становится радикальный процесс. Для развития полимерной цепи в ФА, так же как и для других мономеров, характерно застывание полимерной цепи, т. е. кинетическая остановка процесса в изотермических условиях.

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

Поступило  
4 XI 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан и др., *Высокомолек. соед.*, **14**, № 10А (1972).  
<sup>2</sup> Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан и др., *ДАН*, **199**, 857 (1971). <sup>3</sup> I. M. Barkalov, *IUPAC Symposium on Macromolec. Chemistry, Budapest, 1969*, p. 555. <sup>4</sup> А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин и др., *ДАН*, **190**, 1387 (1970). <sup>5</sup> Ал. Ал. Берлин, С. В. Вольфсон и др., *Высокомолек. соед.*, **12А**, № 2 (1970). <sup>6</sup> I. M. Barkalov, D. P. Kiryukhin et al., *III Symposium on Radiation Chemistry, Tihany, Hungary, 1971*, В/65. <sup>7</sup> Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан и др., *ДАН*, **206**, № 1 (1972).  
<sup>8</sup> А. М. Каплан, А. I. Mikhailov et al., *III Symposium on Radiation Chemistry, Tihany, 1971*, В/25.