

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 1

УДК 541.64+678.745

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

I. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА

*И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян,
С. Ф. Терехова, Г. М. Трофимова*

Введение. Общая постановка задачи

В последние годы появилось много экспериментальных работ, в которых была продемонстрирована значительная скорость полимеризации в твердой фазе под действием проникающих излучений [1—4], и в настоящее время эта проблема приобрела значительный интерес как с точки зрения возможных практических приложений, так и для развития обще-теоретических представлений химической кинетики.

Обычный метод исследования кинетики радиационной полимеризации в твердой фазе основывается на том, что выход полимера и скорость полимеризации определяют по окончании не только самого облучения, но и последующего сильного разогрева мономера, сопровождающегося плавлением, а зачастую также и фазовыми переходами (до плавления облученной системы). В результате полученные сведения оказываются весьма неопределенными, ибо остается неясным, прошла ли полимеризация данного мономера в твердой фазе (причем когда именно — в ходе облучения или вследствие пост-эффектов) или при размораживании (например, в точках фазовых переходов, особая роль которых была продемонстрирована в интересных работах Каргина с сотрудниками [5, 6]), или в точке плавления [7—9]. Между тем, для установления механизма процесса полимеризации каждого данного мономера вопрос о том, когда именно он происходит, имеет решающую важность.

В связи с этим мы предприняли подробное исследование радиационной полимеризации в твердой фазе ряда мономеров с изучением температурной зависимости начальной скорости полимеризации, калориметрическими измерениями выделения (поглощения) тепла при размораживании облученных мономеров, наблюдениями сигналов ЭПР (под пучком и после облучения), кинетики пост-полимеризации и определением молекулярных весов полимеров. Была исследована радиационная полимеризация акрилонитрила (АН) (т. пл. -82° , т. кип. $78,5^{\circ}$). Эффективное протекание этого процесса в твердой фазе было продемонстрировано в работах Бензассона и Маркса [10], Собуэ и Табата [11].

Методика эксперимента

Полимеризацию АН инициировали ускоренными на ускорителе ИХФ АН СССР электронами с энергией 1,6 Мэв. Мономер, предварительно высушенный и перегнанный на ректификационной колонке, освобождали от воздуха в вакуумной установке и переконденсировали в вакууме в специальные кюветы для облучения [12]. Облучение проводили в автоматической кассете (на 8 кювет), позволяющей дистанционно производить перемещение кювет под пучком (без выключения последнего). Терmostатирование в области температур от -30 до -196° осуществлялось парами жидкого азота с точностью $\pm 2^{\circ}$, а в области от -30 до 0° — при по-

мощи спиртового термостата с точностью $\pm 0,5^\circ$. После облучения кюветы быстро нагревали до комнатной температуры. Было найдено, что добавка в кюветы раствора ингибитора (гидрохинона), не влияет на выход полимера и поэтому в дальнейшем ингибитор в кюветы не добавляли. Выход полимера определяли после высушивания на вески облученного мономера в вакууме до постоянного веса. Относительную величину дозы излучения определяли по току электронов на тонкой фольге, помещенной перед кюветой. Абсолютную дозиметрию осуществляли при помощи ионизационной камеры и ферросульфатного дозиметра [13]. Мощность дозы в различных опытах составляла от 0,2 до 10 $Mrad/min$.

Для определения того, когда именно эффективно протекает реакция полимеризации — в твердой фазе или при размораживании, был сконструирован и применен диатермический калориметр [14]. Мономер облучали непосредственно в калориметрической ячейке. Затем образец размораживали и на самописце ЭПП-09 с повышенной чувствительностью одновременно регистрировали температуру образца и разность температур на внутренней и внешней сторонах диатермической оболочки (при помощи батареи дифференциальных термопар), пропорциональную тепловому потоку. Описываемая установка позволила определить тепловые эффекты в 10—40 kal/g с точностью $\pm 1 \text{ cal/g}$. Методом ЭПР была изучена кинетика накопления активных центров при облучении АН при разных температурах. Эти измерения проводили на установке, описанной в [15], совместно с В. Н. Шамшевым, которому авторы выражают искреннюю благодарность. Для изучения кинетики пост-полимеризации образцы после облучения выдерживали в течение определенного времени в криостате (точность термостатирования $\pm 2^\circ$) и затем быстро размораживали, после чего определяли выход полимера. Для каждого образца полимера была определена также характеристическая вязкость (в диметилформамиде) и рассчитан молекулярный вес по формуле $[\eta] = 2,43 \cdot 10^{-4} (\bar{M})^{0.75}$ [16].

Результаты опытов

Кинетические кривые полимеризации АН в жидкой и твердой фазах представлены на рис. 1. В жидкой фазе скорость полимеризации умень-

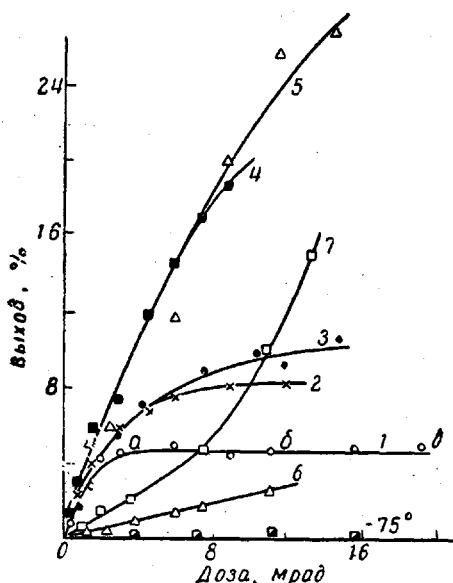


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые радиационной полимеризации АН при различных температурах в жидкой и твердой (при $I = 0,3 Mrad/min$) фазах:

— 196°; 2 — 170°; 3 — 150°; 4 — 100°; 5 — 90°; 6 — 30°; 7 — 0°. На кривой 1 точка а получена при $I = 0,5$; точка б — при $I = 1,0$ и точка в — при $I = 3 Mrad/min$.

Рис. 2. Температурная зависимость начальной скорости полимеризации АН ($I = 0,3 Mrad/min$)

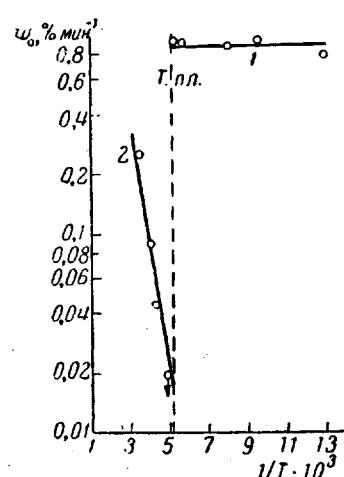


Рис. 2

шается с понижением температуры и вблизи точки плавления (-75°) равняется практически нулю. В то же время в твердой фазе вблизи точки плавления (при -90°) наблюдается весьма большая скорость реакции. Кинетические кривые полимеризации АН в твердой фазе при -196° и

-170° (в меньшей степени и при -150°) стремятся к определенному пределу, возрастающему с повышением температуры, чего не наблюдается при более высоких температурах как в твердой, так и в жидкой фазах. Наиболее ярким примером ограничения максимального выхода полимера служит кинетическая кривая для -196° . Предельные точки на этой кривой получены при разных мощностях дозы. В некоторых опытах облучение дозой, отвечающей ограничению максимального выхода (8 Mrad), производили по несколько раз с размораживанием до комнатной температуры, плавлением и последующим замораживанием до -196° после каждого облучения. В этих случаях каждое новое облучение давало прибавку

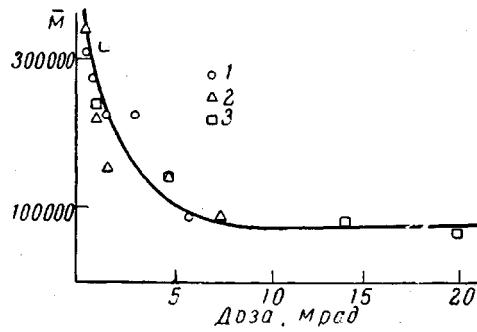


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость молекулярного веса полиакрилонитрила от дозы при различных мощностях дозы при -196°

I (Мрад/мин.) : 1 — 0,3; 2 — 1,0; 3 — 3

Рис. 4. Кинетические кривые пост-полимеризации АН:
1 — -196° ; 2 — -90° ; доза 2,5 Mrad

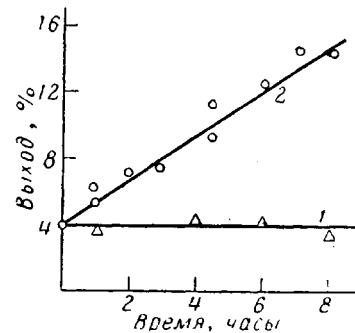


Рис. 4

выхода полимера, равную максимальному выходу однократного облучения (например, 4,6% — при одном облучении, 9,3% — при двух, 12,6% — при трех). Зависимость начальной скорости полимеризации АН от мощности дозы I при -196° : $w_0 \sim I^{0.8}$ (аналогичная зависимость наблюдается и при радиационной полимеризации АН в жидкой фазе [17]).

Температурная зависимость начальной скорости полимеризации АН показана на рис. 2; в жидкой фазе $E_{jk} \approx 3 \text{ ккал/моль}$, в твердой фазе E практически равняется нулю. Определения молекулярных весов поликарилонитрила при полимеризации при всех исследованных температурах говорят о систематическом уменьшении \bar{M} с ростом дозы, со стремлением к определенному пределу. При этом предельные значения \bar{M} не зависят от мощности дозы (см. рис. 3).

При исследовании пост-полимеризации в твердой фазе было обнаружено, что она наблюдается только при температуре выше -140° . Кинетическая кривая пост-полимеризации при -90° (образцы облучены дозой в $2,5 \text{ Mrad}$) изображена на рис. 4, где иллюстрируется также отсутствие пост-полимеризации при -196° . Энергия активации для пост-полимеризации в твердой фазе найдена равной 3 ккал/моль, т. е. равной энергии активации радиационной полимеризации в жидкой фазе. В ходе пост-полимеризации наблюдается сильный рост молекулярного веса полимера, причем при длительном выдерживании образуется полимер, не растворимый в диметилформамиде.

Измерение спектров ЭПР твердого АН как под пучком, так и после облучения показало, что вид сигналов ЭПР в обоих случаях одинаков. Интенсивность сигнала не уменьшалась и после окончания облучения, при выдерживании образца в течение ~ 30 мин. при -172° .

Калориметрические измерения показали, что теплота плавления АН составляет $35 \pm 1 \text{ кал/г}$. Поскольку теплота полимеризации этого моно-

мера равна 327 кал/г [18], то образование 1% полимера в момент плавления дало бы уменьшение измеряемой теплоты плавления на ~10%. Между тем, при измерении теплот плавления образцов АН, облученных при низких температурах, в которых выход полимера составлял до 12% (температура облучения —100°, доза 8 Мрад) не наблюдалось никаких изменений измеряемой теплоты плавления в пределах указанной ошибки. Из данных о скорости пост-полимеризации ясно, что заметного образования полимера не могло происходить и в ходе быстрого размораживания облученных образцов.

Обсуждение результатов

Главным результатом проведенных экспериментов является демонстрация калориметрическим методом того, что полимеризация АН происходит непосредственно в твердой фазе и в ходе облучения и как пост-полимеризация.

Скорость полимеризации в твердой фазе под пучком значительно превышает величину, получающуюся при экстраполяции значений, наблюдаемых в жидкой фазе. Так, вблизи точки плавления, при переходе при той же мощности дозы от жидкой к твердой фазе, происходит увеличение скорости полимеризации более, чем на порядок (причем ввиду одинаковой зависимости скорости полимеризации как в твердой, так и в жидкой фазе от мощности дозы $w_0 \sim I^{0.8}$, в случае АН этот скачок не зависит от I и имеет абсолютный характер).

В отличие от полимеризации под пучком пост-полимеризация представляет собой медленный процесс с энергией активации, равной энергии активации полимеризации в жидкой фазе, что позволяет предположить общность их механизма. Интересно отметить, что исчезновение пост-эффекта происходит ниже точки фазового перехода (—140°). В этой же области температур исчезает явление ограничения максимального выхода полимера под пучком.

Механизм же полимеризации в твердой фазе под пучком специфичен и существенно отличается от упомянутых выше процессов. Возможно, что основной причиной эффективного протекания полимеризации в твердой фазе именно в ходе облучения является возникновение короткоживущих возбужденных молекул, которые, естественно, быстро погибают после выключения пучка в твердой фазе, а в жидкой фазе накапливаются до гораздо меньших стационарных концентраций вследствие увеличения скорости «тушения». Такие активные центры могут оказаться гораздо более эффективными, нежели ионы или радикалы, для развития рассмотренного Семеновым [19, 20] механизма полимеризации путем развития энергетических цепей (см. также [21]). Второй причиной ускорения радиационной полимеризации в твердой фазе под пучком может служить изменение состояния твердого вещества в ходе облучения.

Локальное разогревание вдоль треков с высокой удельной ионизацией [23, 29] для электронов с энергией 1,6 МэВ, как можно показать на основании [22], не превышает нескольких градусов и потому не может играть заметной роли. Гораздо более существенным может оказаться «разрыхление» вещества вдоль треков первичных частиц и δ-электронов, ответственное, по-видимому, и за явление радиационного ускорения диффузии [24, 25]. Возможность смещений молекул в твердом теле под действием электронного удара, кратковременного растормаживания внутреннего вращения, возбуждения всевозможных колебаний сближают свойства облучаемого твердого тела с наблюдаемыми вблизи точек фазовых переходов или точек плавления и способствующими, как известно, эффективной полимеризации [5, 6, 19, 20].

Отсутствие энергии активации полимеризации в твердой фазе просто объясняется в рамках теории Семенова (энергетическая цепь, например,

по типу экситонного переноса возбуждения). Надо, однако, отметить и возможность другого, более тривиального объяснения, которое мы не имеем специальных оснований предполагать, но и не можем пока однозначно опровергнуть. Речь идет о таком механизме полимеризации, при котором длина цепи определяется не конкуренцией обрыва и продолжения цепи на каждом звене, но какими-то пространственными условиями, т. е. когда длина цепи «заранее» задана свойствами материала. Тогда в выражении для скорости радиационной полимеризации $w = k_0 I v$, где единственным зависящим от температуры членом обычно является длина цепи v , исчезает всякая температурная зависимость. Однако в этом случае время развития цепи будет определяться наличием энергии активации в каждом звене цепи и по порядку величины будет равно $10^{-13} e^{E/RT}$ сек. Окончательной проверкой того, не объясняется ли отсутствие энергии активации «заранее заданной» длиной цепи, могли бы явиться опыты с импульсным облучением.

Наблюдающееся при температурах ниже -140° ограничение максимального выхода полиакрилонитрила, а также возрастание максимального выхода пропорционально числу размораживаний при кратном облучении, может объясняться наличием определенных «заготовок» будущего полимера в исходном твердом мономере. После израсходования этих «заготовок» на образование полимера дальнейшее облучение приводит лишь к уменьшению молекулярного веса полимера.

Авторы выражают искреннюю признательность Н. Н. Семенову за большой интерес и внимание к работе и ценные дискуссии по этому и дальнейшим сообщениям.

Выводы

1. Исследована радиационная полимеризация акрилонитрила (АН) в интервале температур от -196° до 0° и определены энергии активации полимеризации АН в твердой ($E = 0$) и жидкой фазе ($E \approx 3$ ккал/моль).

2. При температурах ниже -140° отсутствует пост-эффект и наблюдается ограничение максимального выхода полимера при больших дозах. При многократном облучении большими дозами с плавлением образца между облучениями выход полимера возрастает пропорционально числу облучений. С увеличением дозы облучения уменьшается молекулярный вес полученного полимера.

3. Энергия активации пост-полимеризации ≈ 3 ккал/моль (т. е. такая же, как и в жидкой фазе). В ходе пост-полимеризации существенно возрастает молекулярный вес полученного полимера.

4. Калориметрические измерения показывают, что полимеризация АН проходит в твердой фазе в ходе облучения, а не при последующем размораживании.

5. Полученные результаты интерпретируются с точки зрения специфической полимеризации в твердой фазе под пучком (например, по механизму энергетических цепей [21]), который способствует как образованию короткоживущих возбужденных состояний молекул, так и «разрыхлению» вещества под пучком.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
10 VIII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Mesrobian, P. Adler, D. S. Ballantine, J. J. Diens, J. Chem. Phys., 22, 565, 1954.
2. E. I. Lawton, W. T. Grubb, I. S. Ballwit, J. Polymer Sci., 19, 455, 1956.
3. S. Okamura, K. Hayashi, Isotops and Radiation, 3, 346, 540, 1960.
4. A. Chapigo, V. Stannett, J. Chim. Phys., 57, 35, 1960.
5. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. Н. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 265, 1959.

6. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. Н. Зубов, И. М. Паписов, Высокомолек. соед., 3, 426, 1961.
7. Н. А. Rigby, C. J. Danby, C. H. Hinshelwood, J. Chem., Soc., 1948, 234.
8. R. E. W. Norrish, I. S. Bewington, Proc. Roy. Soc., 196, 363, 1949.
9. M. Letort, A. J. Richard, J. Chim. Phys. et Phys. Chim. Biol., 57, 752, 1960.
10. R. Bensasson, R. Magx, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 420.
11. Н. Sobue, I. Tabata, J. Polymer Sci., 43, 459, 1960.
12. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, Высокомолек. соед., 2, 1024, 1960.
13. Радиационная дозиметрия, Изд. ин. лит., 1959.
14. А. Ф. Капустинский, Ю. П. Барский, Труды совещания по термографии, АН СССР, 1955.
15. Ю. Н. Молина, А. Т. Корицкий, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 123, 882, 1958.
16. P. F. Onyon, Trans. Faraday Soc., 52, 80, 1956.
17. E. Collinson, F. Dainton, Disc. Faraday Soc., 12, 212, 1952.
18. J. Timmermans, Physico-Chemical Constants of Pure Organic compounds, Elsevier Publ. Co, New York, 1950.
19. Н. Н. Семенов, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 136.
20. Н. Н. Семенов. Доклад на Международном конгрессе по чистой и прикладной химии, Монреаль, 1961 г.
21. Э. И. Адирович, Докл. АН СССР, 136, 117, 000.
22. В. И. Гольданский, Ю. М. Каган, Internat. J. Appl. Rad. and Isotopes, 11, 1, 1960.
23. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, Е. В. Егоров, Высокомолек. соед. 2, 1801, 1960.
24. М. А. Мокульский, Ю. С. Лазуркин, Н. Б. Фивейский, В. И. Коzin, Докл. АН СССР, 125, 1007, 1959.
25. Н. С. Тихомирова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, Докл. АН СССР, 130, 1081, 1960.

RADIATION POLYMERIZATION IN THE SOLID PHASE.

I. POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE

*I. M. Barkalov, V. I. Goldanskii, N. S. Entkolopyan,
S. F. Terekhova, G. M. Trofimova*

S u m m a r y

The kinetics of acrylonitrile (AN) polymerization induced by fast electrons with an energy of 1.6 MeV have been investigated over the temperature range—196—0°. Calorimetric determinations have shown that solid phase polymerization of AN, excepting slow post-effects occurs directly in the solid phase and not in the course of the following thawing process, despite the fact that the shape and intensity of the EPR signal appearing during irradiation is retained after its interruption. There is practically no activation energy of the solid phase polymerization. From —196 to —150° yield limit is observed at large doses and there is no post-effect. Post polymerization takes place from —140° until the melting point, the activation energy of this process being 3 kcal/mole. The specific features of solid phase polymerization in the course of irradiation may be due to the effective participation of short lived excited states in the propagation of the energy chains or change in state of the solid during irradiation.