

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1964

Том VI

№ 11

УДК 542.952.6+678.745.32

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ
ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА *

*Д. А. Крицкая, И. К. Ларин, А. Н. Пономарев,
В. Л. Тальрозе*

При изучении твердофазной полимеризации под действием ионизирующего излучения весьма интересным представляется вопрос о том, происходит ли реакция полимеризации непосредственно в процессе облучения или она протекает при разогреве облученных образцов. Экспериментальные данные в этом направлении являются, в частности, весьма желательными для проверки теоретических предположений о механизме твердофазной полимеризации, изложенных в работе Семенова [1]. Следует отметить, что используемые методы исследования этих процессов не всегда позволяют получить прямой ответ на этот вопрос, так как измерения радиационных выходов полимера производятся, как правило, после размораживания образцов облученных мономеров до комнатной температуры.

В работах Каргина с сотр. [2, 3], а также в работах зарубежных авторов [4, 5] показано, что в ряде случаев (ацетальдегид, пропионовый альдегид, триоксан и др.) процессы полимеризации в твердой фазе протекают с заметными скоростями вблизи точек фазовых переходов при разогреве облученных мономеров.

Методом термографической калориметрии, предложенным Капустинским и Барским [6] в работе Баркарова, Гольданского, Ениколопова и др. [7], было проведено сравнение теплот плавления и фазового перехода для облученных и необлученных образцов акрилонитрила. В случае облученных образцов не было обнаружено дополнительного тепловыделения, обусловленного процессом полимеризации. Кроме того, протекание реакции в твердом акрилонитриле во время облучения было продемонстрировано и непосредственными калориметрическими измерениями [8]. Этим самым был открыт новый тип твердофазной полимеризации.

Для более детального изучения механизма полимеризации в твердой фазе весьма желательными представляются эксперименты в широком интервале мощности дозы, особенно при высоких мощностях дозы. Изучение зависимости радиационного выхода полимера от мощности дозы может оказаться полезным при решении одного из наиболее неясных вопросов радиационной твердофазной полимеризации — вопроса о механизме обрыва цепи. Проведение экспериментов при высоких мощностях дозы связано с некоторыми особенностями: во-первых, необходимо работать с большими плотностями электронных токов, во-вторых, необходимо обеспечить эффективный теплоотвод из слоя облучаемого мономера, чтобы не допустить чрезмерного его разогрева. Можно оценить температуру

* Результаты этой работы были сообщены на Симпозиуме по элементарным процессам химии высоких энергий. Москва, 19—22 марта 1963 г.

разогрева облучаемого мономера, памороженного на теплоотводную подложку, температура которой поддерживается постоянной и равной T_0 . Если толщина слоя твердого мономера равна a (см), его теплопроводность λ (кал/сек · см · град), глубина проникновения бомбардирующих электронов — b (см), то при допущении равномерного поглощения энергии ионизирующего излучения в слое температура облучаемой поверхности $T_{\text{пов}}$ может быть рассчитана по уравнению

$$T_{\text{пов}} = T_0 + \frac{Q}{\lambda} \left(a - \frac{b}{2} \right), \quad (1)$$

где Q (кал/сек · см²) — скорость тепловыделения в облучаемом слое, пропорциональная произведению мощности дозы I на глубину проникновения электронов ($Q = kIb$, k — соответствующий коэффициент пропорциональности); или

$$\Delta T' = T_{\text{пов}} - T_0 = \frac{kIb}{\lambda} \left(a - \frac{b}{2} \right). \quad (2)$$

Для того чтобы получить высокие плотности тока и одновременно не допустить чрезмерного разогрева облучаемого слоя наиболее удобным, очевидно, является использование пучка электронов с относительно малой энергией (порядка нескольких киловольт). Небольшая проникающая способность таких электронов (b) позволяет использовать высокие мощности дозы (I), избегая большого разогрева ($\Delta T'$).

В реальных условиях мощность дозы распределяется неравномерно по толщине облучаемого слоя. Однако это не может являться причиной разогрева, существенно превосходящего рассчитываемую величину $\Delta T'$, так как относительное увеличение I при одном и том же Q компенсируется уменьшением эффективной величины b .

Проведение полимеризации в очень тонком слое открывает также интересные возможности исследовать развитие полимерных цепей в зоне, которая не подвергается действию излучения, поскольку толщина облучаемого слоя соответствует длине полимерной цепи, равной всего 100—1000 звеньям.

Целью настоящей работы явилось создание калориметрического метода изучения твердофазной радиационной полимеризации с использованием пучка киловольтных электронов и применение этого метода на примере акрилонитрила.

Методика эксперимента

а) Схема установки. Схема установки для калориметрического изучения процессов радиационной полимеризации представлена на рис. 1. Установка состоит из калориметра, криостата, электронной пушки и системы напуска. Калориметр Γ представляет собой легкий медный цилиндр, подвешенный на тонких капроновых нитях 2 внутри откачиваемого объема криостата. На дно калориметра из колбы 10, через дозирующий вентиль 11 и медную трубку 12 производят намораживание исследуемого вещества. Криостат состоит из корпуса 3 и двух коаксиальных сосудов: Дьюара 4, 5, заполняемых жидким азотом. Центральный сосуд Дьюара 4 при помощи гайки 9 и сильфона 8 вместе с подвешенным калориметром может перемещаться относительно корпуса и сосуда 5. Намораживание исследуемого вещества производят при опущенном вниз сосуде 4, когда калориметр прижат к его дну и принимает его температуру. После намораживания сосуд 4 поднимают вверх и калориметр свободно висит на капроновых нитях. Для уменьшения теплоподвода калориметр окружен медным экраном 7, находящимся в контакте с сосудом 5. На нижнем фланце корпуса укреплена электронная пушка 6 для облучения намороженного вещества. В работе использована пушка электронно-лучевой трубы 8-ЛО-38. Ток вторичных электронов с облучаемого вещества собирают на сетку 13 и измеряют микроамперметром.

б) Градуировка калориметра. Градуировка калориметра заключалась в определении его теплоемкости и проводилась двумя способами. Один из способов состоял в том, что через нагреватель с электрическим сопротивлением R_H , расположенный на стенке калориметра, пропускали электрический ток I и по изменению сопротивления платинового термометра определяли изменение температуры калориметра ΔT . Величина ΔT могла быть представлена как функция изменения сопротив-

ления платинового термометра

$$\Delta T = k_1 \Delta R_T. \quad (3)$$

Константа k_1 (град/ом) могла быть определена при обычной градуировке термометра, а также вычислена из литературных данных. Следовательно, теплоемкость калориметра $C_{\text{кал}}$ можно вычислить по уравнению

$$q_{\text{град}} = 0,24 I^2 R_H t = C_{\text{кал}} \cdot \Delta T = C_{\text{кал}} \cdot k_1 \cdot \Delta R_T^{\text{град}}, \quad (4)$$

$$C_{\text{кал}} = \frac{0,24 I^2 R_H t}{k_1 \Delta R_T^{\text{град}}}$$

где t — время пропускания тока через нагреватель. Для измерения тепловыделения в экспериментах было достаточно определения в градуировочных опытах константы калориметра $k_{\text{кал}}$

$$k_{\text{кал}} = C_{\text{кал}} \cdot k_1. \quad (5)$$

Таким образом,

$$k_{\text{кал}} = \frac{q_{\text{град}}}{\Delta R_T^{\text{град}}}, \quad (6)$$

а измеряемое в опытах количество тепла $q_{\text{эксп}}$ могло быть представлено как

$$q_{\text{эксп}} = k_{\text{кал}} \cdot \Delta R_T^{\text{эксп}} = \\ = \frac{q_{\text{град}}}{\Delta R_T^{\text{град}}} \cdot \Delta R_T^{\text{эксп}}. \quad (7)$$

Второй способ градуировки состоял в следующем. На дно калориметра намораживали слой вещества (например, бензола или гексана), облучение которого не приводит к химическим реакциям с тепловыми эффектами, сравнимыми с тепловым эффектом процесса полимеризации (если относить тепловой эффект к дозе облучения). Затем в течение определенного промежутка времени t намороженное вещество подвергали бомбардировке пучком электронов с энергией V и термометром сопротивления измеряли температуру разогрева калориметра ΔT . В этом случае количество тепла, подведенное к калориметру, было равно

$$q_{\text{град}} = 0,24 \cdot i \cdot V \cdot t, \quad (8)$$

где i — ток электронного пучка.

Измерения сопротивления платинового термометра производили при помощи потенциометрической схемы. Относительная точность измерения сопротивления составляла $10^{-2}\%$, что соответствовало чувствительности калориметра $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ кал. Оба способа градуировки калориметра дали одинаковые результаты с точностью до 10%. Толщина слоя намороженного мономера в опытах составляла $\sim 0,1$ мм. Такое количество намороженного вещества практически не изменяло теплоемкости самого калориметра, которая, следовательно, оставалась постоянной во всех опытах. Эксперименты заключались в измерении количества тепла, выделяющегося в облучаемом слое твердого акрилонитрила в зависимости от тока электронного пучка и времени облучения. Исходный акрилонитрил очищали перегонкой.

Результаты эксперимента

Температура калориметра, которую устанавливали при свободной подвеске его на капроновых нитях при наполненных жидким азотом сосудах Дьюара, составляла $\sim 135^\circ$ К. Разогрев калориметра в процессе облучения не превышал $2-3^\circ$.

Разогрев $\Delta T'$ реакционного слоя в процессе облучения в наших опытах был, по-видимому, очень незначителен. В самом деле, величина kIb , характеризующая тепловыделение в реакционном слое, не превышала 10^{-3} кал/сек \cdot см 2 , толщина слоя намороженного мономера была равна $\sim 10^{-2}$ см, глубина проникновения электронов, как будет показано ниже, составляла $2,5 \cdot 10^{-5}$ см. В литературе нами не обнаружено значение λ для твердого акрилонитрила. Однако коэффициенты теплопроводности различных твердых органических веществ близки между собой по порядку величины [9]. Поэтому для приводимого ориентировочного расчета можно принять $\lambda \approx \simeq 10^{-3}$ кал/сек \cdot см \cdot град при $T = 135^\circ$ К. Таким образом,

$$\Delta T' = \frac{kIb}{\lambda} \left(a - \frac{b}{2} \right) \approx \frac{10^{-3} \cdot 10^{-2}}{10^{-3}} \approx 10^{-2} \text{ С.}$$

Поскольку теплопроводность намороженного мономера вследствие некоторой его рыхлости может оказаться заметно ниже теплопроводности монолитного вещества, представлялось целесообразным произвести экспериментальную оценку возможного разогрева. С этой целью в модельной установке производили измерение упругости пара твердого пропилена, намороженного на металлическую подложку при 77° К из газовой фазы, который облучали электронами такой же энергии. Толщина слоя пропилена составляла $\sim 0,1$ мм, и следовательно, условия теплопередачи от поверхности к подложке были не лучше, чем в случае акрилонитрила. В этом эксперименте облучали всю поверхность пропилена, полностью закрывающего охлаждаемую подложку. Поскольку все остальные стенки модельной установки находились при комнатной температуре, упругость пара пропилена в этом случае определяли температурой облучаемой поверхности. При скорости тепловыделения на поверхности, равной $\sim 10^{-1}$ кал/сек \cdot см 2 , не было обнаружено заметного повышения упругости пара пропилена (в пределах 10^{-3} мм). Это свидетельствует о том, что в таких условиях повышение температуры поверхности за счет тепловыделения составляло менее 20° С. Следовательно, повышение температуры поверхности акрилонитрила при тепловых потоках, в 100 раз меньших, должно было составить действительно незначительную величину.

Результаты измерения тепловыделения в процессе облучения слоя твердого акрилонитрила при различных токах электронного пучка приведены на рис. 2. По оси абсцисс отложено количество тепла (Q_n), подведенное к калориметру в результате бомбардировки пучком электронов и равное $0,24 \cdot i \cdot V \cdot t$ кал. По оси ординат отложено количество тепла, зафиксированное в калориметре при помощи термометра сопротивления (Q_ϕ). Прямая 1 относится к случаю намораживания на дно калориметра паров бензола и служит, таким образом, градуировочной характеристикой установки. Зависимости 2, 3, 4 и 5 получены при облучении акрилонитрила токами электронов 1,0; 0,6; 0,2 и 0,1 мкА соответственно. Энергия электронов во всех случаях была равна 2 кв. Облучаемая поверхность мономера представляла собой круг диаметром ~ 10 мм. Глубина проникновения электронов с энергией 2 кв в слой намороженного мономера, рассчитанная по формулам, приведенным в работе Фельдмана [10], составляет $2,5 \cdot 10^{-5}$ см.

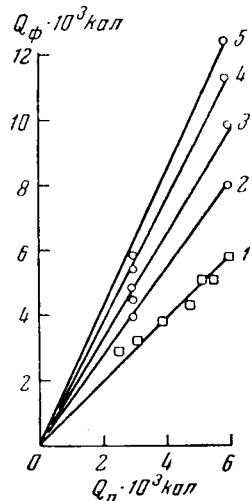


Рис. 2. Зависимость тепловыделения в слое замороженного акрилонитрила (Q_ϕ) от количества энергии, подведенной к калориметру при бомбардировке электронами (Q_n).

Пояснения кривых даны в тексте

В настоящее время не представляется возможным установить точное распределение мощности дозы по толщине облучаемого слоя в случае пучка электронов с энергией в несколько киловольт, поскольку остается неизвестным изменение интенсивности потока и энергии таких электронов с толщиной слоя. При обработке экспериментальных данных предполагалось равномерное поглощение энергии в облучаемом слое. В этом случае указанные на рис. 2 зависимости 2, 3, 4 и 5 соответствуют мощности дозы 8,5; 5,0; 1,7 и 0,85 $Mrad/сек$. Принятое допущение должно привести к некоторой ошибке в последующих расчетах величины радиационного выхода.

Интересно, однако, что если возможно описать зависимость выхода от мощности степенным законом, то, меняя среднюю мощность дозы путем изменения потока излучения, можно найти этот закон, даже если распределение мощности дозы по образцу неизвестно. Поскольку неравномерное распределение дозы по облучаемому образцу в случае твердых тел является скорее правилом, чем исключением, рассмотрим этот вопрос подробнее. Скорость радиационного превращения W может быть выражена как

$$W = G_{\text{эксп}} \cdot I_{\text{ср}} \cdot x_k, \quad (9)$$

где $G_{\text{эксп}}$ и $I_{\text{ср}}$ — усредненные значения величин радиационного выхода и мощности дозы, рассчитываемые при допущении равномерного поглощения энергии в облучаемом слое толщиной x_k . В свою очередь, по определению

$$I_{\text{ср}} = \frac{1}{x_k} \int_0^{x_k} I(x) dx.$$

С другой стороны,

$$W = \int_0^{x_k} G(I) I(x) dx, \quad (10)$$

где $G(I)$ и $I(x)$ — истинные функциональные зависимости тех же величин.

Если допустить, что зависимость G от I может быть представлена в виде функции:

$$G = kI^a, \quad (11)$$

а распределение мощности дозы по слою при различных токах электронов (или разных потоках любого излучения), но одинаковой их энергии, функцией $I = bI_0(x)$, где b — ток электронов в каких-либо единицах, а $I_0(x)$ — распределение мощности дозы по слою при единичном значении тока, то величина $G_{\text{эксп}}$ окажется равной:

$$G_{\text{эксп}} = \int kb^a \{I_0(x)\}^a bI_0(x) dx / \int bI_0(x) dx. \quad (12)$$

Очевидно, что величина b не является функцией толщины слоя, поэтому

$$G_{\text{эксп}} = kb^a \left(\int_0^{x_k} \{I_0(x)\}^{a+1} dx \Big| \int_0^{x_k} I_0(x) dx \right) = k'b^a. \quad (13)$$

Таким образом, усредненный радиационный выход $G_{\text{эксп}}$ изменяется с изменением средней мощности дозы $I_{\text{ср}}$ по такому же закону, как и истинный, т. е. определяемая экспериментально величина a соответствует показателю степени в истинной зависимости $G = kI^a$. (Однако очевид-

но, что в случае иной функциональной зависимости $G = f(I)$, чем степенная, экспериментально определяемая зависимость $G_{\text{эксп}} = \phi(I_{\text{ср}})$, строго говоря, не будет соответствовать действительной.)

Вычисляемая величина $G_{\text{эксп}}$, как это следует из приведенных рассмотрений, отличается от истинного значения радиационного выхода при мощности дозы $I = I_{\text{ср}}$.

В самом деле, если по определению

$$G(I_{\text{ср}}) = k \left(\frac{1}{x_k} \right)^a b^a \left\{ \int_0^{x_k} I_0(x) dx \right\}^a, \quad (14)$$

то значение $G(I_{\text{ср}})$ отличается от величины $G_{\text{эксп}}$ множителем A (см. уравнение (13)):

$$G_{\text{эксп}} = A \cdot G(I_{\text{ср}}), \quad A = (x_k)^a \int_0^{x_k} \{I_0(x)\}^{a+1} dx / \left\{ \int_0^{x_k} I_0(x) dx \right\}^{a+1}. \quad (15)$$

Для определения величины этого множителя необходимо знать закон распределения мощности дозы по слою. Очевидно, что $A = 1$ лишь при мощности дозы, постоянной по всему слою.

Как видно из результатов, приведенных на рис. 2, тепловыделение в слое облучаемого акрилонитрила заметно превосходит количество тепла, обусловленное поглощением энергии бомбардирующих электронов. Такое превышение может быть обусловлено, очевидно, лишь экзотермическим эффектом процесса полимеризации. Принимая тепловой эффект реакции полимеризации акрилонитрила равным 17,3 ккал/моль [11], на основании приведенных измерений представляется возможным рассчитать степень полимеризации η облучаемого слоя замороженного мономера. Результаты таких расчетов приведены на рис. 3.

Как видно из приведенных зависимостей, глубина превращения твердого акрилонитрила в условиях наших опытов осталась пропорциональной поглощенной дозе вплоть до 80% при мощности дозы 0,85 Мрад/сек. Исследования радиационной полимеризации замороженного акрилонитрила, выполненные Баркаловым, Гольданским, Ениколовым и др. [7] и японскими авторами [12], показали, что предельная глубина полимеризации зависит от температуры мономера. При -196°C выход полимера достигает предельной величины, не превышающей 5%, при дозе $\sim 10^7$ рад. При более высоких температурах предельный выход полимера увеличивается, а при -130°C он не был достигнут [12] при глубине превращения до 15%.

Особое внимание следует обратить на тот факт, что найденная средняя скорость полимеризации оказывается строго пропорциональной поглощенной дозе вплоть до весьма глубоких степеней превращения (до 80%). Очевидно, что при такой глубине полимеризации скорость реакции должна была бы сильно замедлиться уже просто из-за израсходования мономера. Помимо того, поскольку доза, полученная разными участками слоя, неодинакова (грубые оценки показывают, что в разных участках она может отличаться в несколько раз), получение средней глубины превращения, равной 80%, если полагать толщину реагирующего слоя равной облучаемой, приведет к абсурдному заключению о наличии слоев, где степень полимеризации превышает 100%. Отсюда, естественно, вытекает заключение, что реакция полимеризации распространяется за пределы облучаемого слоя. Другими словами, полученные результаты говорят в пользу существования механизма полимеризации в твердой фазе, предложенного Семеновым [1], причем не только в области, где действует излучение,

что уже было показано в работах Гольданского и сотрудников [8], но и по мономеру, не находящемуся в поле излучения. Авторы имеют в виду проверить это заключение экспериментом при еще больших дозах и отдельными точными измерениями яробега электронов используемой энергии в органических веществах.

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные позволяют определить радиационный выход полимера при различных мощностях дозы. Результаты соответствующих расчетов представлены на рис. 4. Радиационный выход полимера G при мощности дозы 0,85 $Mрад/сек$ соста-

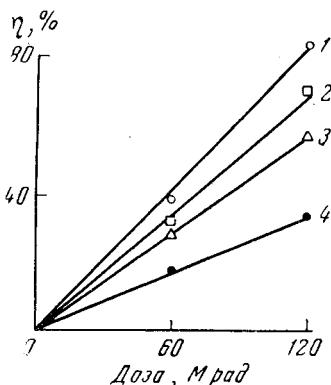


Рис. 3

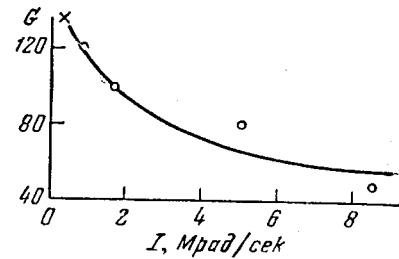


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость степени полимеризации (η) облучаемого слоя замороженного акрилонитрила от дозы при мощностях дозы ($Mрад/сек$): 1 — 0,85; 2 — 1,7; 3 — 5,0; 4 — 8,5

Рис. 4. Зависимость радиационного выхода полимера G от мощности дозы I :

\times — радиационный выход поликарилонитрила, рассчитанный по экспериментальным данным, полученным работе [12]

вил 120 актов полимеризации на 100 эв поглощенной энергии. С увеличением мощности дозы I величина G непрерывно уменьшалась и при $I = 8,5 Mрад/сек$ оказалась равной 50. Зависимость радиационного выхода реакции полимеризации от мощности дозы, представленная на рисунке, может быть описана уравнением $G = kI^{-0,33}$. Интересно отметить, что точка на рис. 4, соответствующая выходу 135 актов полимеризации на 100 эв при мощности дозы 0,3 $Mрад/сек$, рассчитана из экспериментальных данных, которые были получены японскими исследователями при изучении твердофазной полимеризации акрилонитрила под действием электронного пучка при $-130^{\circ}C$ [12]. Положение указанной точки на зависимости $G = f(I)$ свидетельствует о хорошем количественном совпадении результатов, полученных в настоящей работе, с данными японских авторов. Приводимые данные являются еще одним прямым доказательством того, что процесс радиационной полимеризации твердого акрилонитрила в условиях опыта протекает в основном непосредственно во время облучения твердого мономера.

Выводы

Разработан калориметрический метод изучения процессов низкотемпературной твердофазной радиационной полимеризации при использовании пучка электронов с энергией в несколько киловольт.

Применение этого метода на примере акрилонитрила подтвердило, что радиационная полимеризация твердого акрилонитрила протекает непосредственно в процессе облучения.

Измерена зависимость радиационного выхода полимера от мощности дозы в интервале от 0,85 до 8,5 $Mрад/сек$.

Полученные данные свидетельствуют о возможности распространения процесса полимеризации в твердом мономере за пределы области облучения.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, стр. 196.
2. В. С. Пшежецкий, В. А. Каргин, Н. А. Бах, Высокомолек. соед., 3, 925, 1961; 4, 728, 1962.
3. В. С. Пшежецкий, Автографат диссертации, М., 1963.
4. М. Magat, Polymer, 3, 449, 1962.
5. Окамура Сэйдзо, Хаяси Коитиро и др., Химия и технол. полимеров, 1963, № 1, 107.
6. А. Ф. Капустинский, Ю. П. Барский, Тр. И Совещ. по термографии, Изд. АН СССР, 1955.
7. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколов, С. Ф. Терехова, Г. М. Трофимова, Докл. АН СССР, 147, 395, 1962.
8. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколов, Г. М. Трофимова, Докл. на Симпозиуме по химии высоких энергий, Москва, 1963.
9. Г. К. Уайт, Экспериментальная техника в физике жидкых температур, Гос. изд. физ.-мат. лит., М., 1963.
10. C. Feldman, Phys. Rev., 117, 455, 1960.
11. П. Вапулик, Химия мономеров, т. I, Изд. ин. лит., 1960, стр. 662.
12. Табато, Ёнэхо, Собуэ, Хироши, Химия и технол. полимеров, 1963, № 1, 102.

CALORIMETRIC STUDY OF THE SOLID PHASE RADIATION POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE

D. A. Kritskaya, I. K. Larin, A. N. Ponomarev, V. L. Talrose

Summary

A calorimetric method has been developed for studying low temperature radiation polymerization utilizing a beam of electrons with energies of several kilovolt. The method involves determination of the polymerization rate by measuring the heat evolved in a very thin reaction layer of the frozen polymer during irradiation and comparison of the value with the energy of the ionizing radiation absorbed in the layer. Application of the method on the example of acrylonitrile (AN) has shown that polymerization of solid AN takes place directly in the irradiation process. The dependence of the radiation yield of the polymer G on the dose rate I has been determined over the range 0.85 to 8.5 Mrad/sec. With increase in I, G diminishes from 120 acts for 100 eV at 0.85 Mrad/sec. to 50 at 8.5 Mrad/sec. The data show the possibility of extending the polymerization in the solid monomer beyond the region of irradiation.