

УДК 541(64+8):547.281.1

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРАЗАЦИИ ТВЕРДОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА

*Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов,
В. И. Гольданский*

В поисках быстрых низкотемпературных цепных реакций было проведено исследование радиационной твердофазной полимеризации формальдегида (ФА) с помощью калориметрической методики, которая позволяет непосредственно по тепловыделению следить за кинетикой полимеризации [1—3].

Методика эксперимента

Калориметрическая методика для исследования кинетики твердофазной радиационной полимеризации была описана ранее [1, 2]. Нами в конструкцию калориметра были внесены некоторые изменения, которые позволили проводить измерения и в области 15—80° К. Калориметр с исследуемым образцом ФА помещали в криостат с жидким гелием на определенном расстоянии от его поверхности, что позволяло термостатировать его при выбранных температурах. Температуру измеряли термопарой Cu — Au — Fe. Облучение γ -лучами Co^{60} проводили на установке типа К-150 000.

Мономер получали циролизом α -полиоксиметилена. Тщательно высушенный и очищенный газообразный ФА намораживали в медные калориметрические кюветы, которые откачивали до 10^{-2} мм и запаивали. Молекулярный вес полученного полиформальдегида (ПФА) рассчитывали по формуле $[n] = 4,4 \cdot 10^{-4} M^{0.86}$ [4] после измерения вязкости его раствора в диметилформамиде с добавкой 2% дифениламина при 150°.

Результаты и их обсуждение

С помощью калориметра был проведен фазовый анализ твердого ФА в температурном диапазоне 15—160° К. Во всем температурном диапазоне как для быстро (~ 100 град/мин), так и медленно ($\sim 0,3$ град/мин) замороженных образцов ФА не наблюдается каких-либо фазовых превращений (на рис. 1 приведен участок кривой от 90—160° К). При 155° К ФА плавится, теплота плавления $—1,80 \pm 0,05$ ккал/моль.

Если полимеризацию ФА, имеющего начальную температуру 77° К, проводить в образцах толщиной 4—5 мм и при достаточно больших интенсивностях излучения ($I > 10$ рад/сек), то наблюдается сильный саморазогрев за счет выделяющейся теплоты полимеризации. На рис. 2 приведена кривая изменения температуры образца ФА во времени. Медь-константановая термопара, измеряющая эту температуру, введена в центр блока ФА, находящегося в калориметрической кювете. Как видно, при включении γ -излучения наблюдается небольшой участок разогрева образца (участок *ab*) $\Delta T \approx 15^\circ$, затем реакция автоускоряется и температура повышается более чем на 100° (участок *bc*). Это соответствует классической картине теплового взрыва, когда скорость реакции увеличивается за счет разогрева от выделившегося тепла [5].

Подобное явление с помощью техники термографического анализа для ФА наблюдали ранее [6], причем использование теории теплового взрыва позволило оценить энергию активации роста полимерной цепи

$(E_p \sim 2,5 \text{ ккал/моль})$. Аналогичные оценки по данным эксперимента, приведенного на рис. 2, дают энергию активации роста цепей в ФА $E_p \approx 1,0-1,5 \text{ ккал/моль}$.

Далее все основные кинетические исследования в нашей работе были выполнены при соблюдении изотермических условий, которые достигались

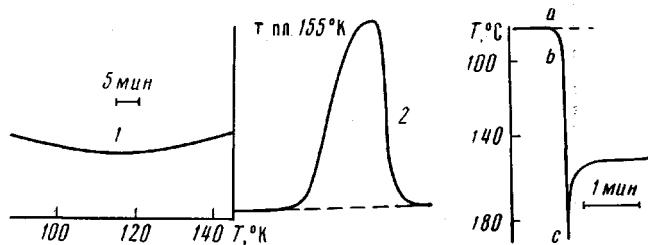


Рис. 1

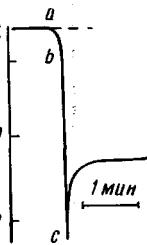


Рис. 2

Рис. 1. Калориметрическая кривая размораживания твердого ФА ширина ленты — ордината при $k = 5-1,1 \cdot 10^{-1}$ (1) при $k = 100-5,5 \cdot 10^{-3} \text{ кал/г}\cdot\text{сек}$ (2); k — коэффициент усиления прибора

Рис. 2. Тепловой взрыв при полимеризации ФА в поле γ -излучения (изменение температуры центра образца ФА); мощность дозы $\sim 800 \text{ рад/сек}$

улучшением условий теплоотвода (увеличение поверхности контакта блока ФА с медной кюветой и уменьшение массы образца) и уменьшением мощности дозы, т. е. скорости инициирования полимеризации.

На рис. 3 представлены типичные экспериментальные кривые тепловыделения в ФА в поле γ -излучения при обеспечении изотермических условий. Сразу же после включения γ -излучения, как видно из рис. 3, начинается тепловыделение, связанное с полимеризацией ФА, скорость которого возрастает от момента включения инициирующего излучения, а затем достигает некоторого максимального значения. При больших, чем $0,2-0,5\%$ глубинах превращения, наблюдается уменьшение скорости тепловыделения, т. е. скорости полимеризации. Этот спад не удается объяснить, исходя из простого предположения о «выгорании» мономера, так как он становится заметным уже при малых $\sim 0,2\%$ -ных глубинах превращения. Кроме того, при повторном включении γ -излучения всегда устанавливается меньшая, чем при первом облучении скорость тепловыделения. Можно предположить, что это явление связано с изменением константы роста полимерной цепи в ходе полимеризации, подобно застыванию полимерной цепи, которое наблюдали при твердофазной полимеризации акрилонитрила [7]. Однако выяснение природы этого явления в случае твердофазной полимеризации ФА требует дополнительных исследований.

С прекращением облучения тепловыделение спадает практически до нуля. Чтобы убедиться, что наблюдаемое тепловыделение связано именно с полимеризацией, проводили аналогичный эксперимент в той же калориметрической кювете, но с ПФА. Как видно, в этом случае (пунктирная прямая на рис. 3) не наблюдается какого-либо тепловыделения.

Была проведена большая серия подобных экспериментов при различных температурах в диапазоне $15-140^\circ\text{K}$. По максимальной величине скорости полимеризации ФА в этих температурах был определен радиационный выход полимеризации $G(-M)$. Для расчета скорости полимеризации из калориметрических данных использовали значение теплоты полимеризации ФА $8,5 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}$, определенное нами для температурного интервала $80-140^\circ\text{K}$. Весьма высокие значения радиационных выходов ($G(-M) \approx 10^6$ при 100°K и $G(-M) \approx 10^3$ при 15°K) свидетельствуют о цепном механизме полимеризации даже при столь низких температурах.

Оказалось возможным провести полимеризацию ФА при 80°К на 100%. Калориметрическую кювету с ФА облучали в жидком азоте интегральной дозой ~ 20 Мрад. Облучение начинали при интенсивности 50 рад/час и лишь постепенно повышали ее до 5 Мрад/час, чтобы устраниить возможные перегревы и обеспечить изотермические условия. Затем в калориметре записывали кривую размораживания этого образца от 80°К. При этом не удалось наблюдать какого-либо тепловыделения за счет пост-полимеризации, а также теплопоглощения, связанного с плавлением непреагировавшего мономера. Оп-

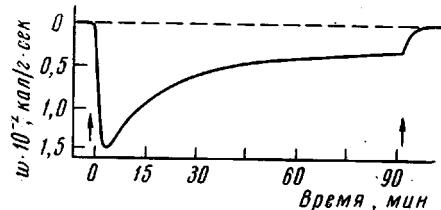


Рис. 3

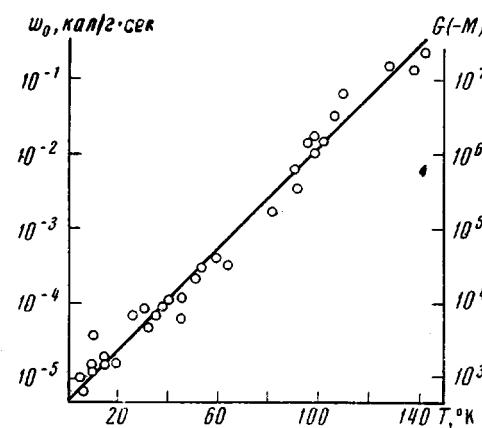


Рис. 4

Рис. 3. Изменение во времени скорости тепловыделения w , связанного с полимеризацией твердого ФА в поле γ -излучения 90°К, мощность 10 рад/сек. Стрелками указаны моменты включения и выключения облучения

Рис. 4. Температурная зависимость скорости w_0 и радиационного выхода полимеризации ФА в поле γ -излучения. Мощность дозы 1 рад/сек (значения скоростей, измеренных при других интенсивностях, пересчитаны линейно к 1 рад/сек)

ределенный затем гравиметрически выход полимера составил 100%. Для этого же образца был определен и молекулярный вес полученного ПФА, который составил 10 000. Естественно, что на начальных стадиях процесса следует ожидать образования более высокомолекулярного продукта. Однако определение молекулярного веса полимера, образовавшегося в начальный период облучения, затруднено тем, что при размораживании образца значительная часть полимера образуется за счет пост-полимеризации.

Существенная часть активных центров, ведущих полимеризацию ФА стабилизируется в матрице. Эти центры и ответственны за протекание при размораживании облученного образца ФА эффективной пост-полимеризации.

Пост-полимеризация облученного ФА, если не приняты меры к обеспечению достаточной скорости теплоотвода, приводит к тепловому взрыву. Однако при обеспечении достаточно хорошего теплоотвода можно наблюдать пост-полимеризацию твердого ФА в изотермических условиях. Пост-полимеризация ФА наблюдалась во всем температурном интервале от 15 до 140°К. Детальное рассмотрение температурной зависимости скорости полимеризации и природы активных центров, инициирующих этот процесс, будет предметом нашего следующего сообщения.

Исследована зависимость скорости полимеризации ФА при 90°К от интенсивности излучения. Величину скорости определяли из серии экспериментов, аналогичных представленному на рис. 3, но проведенных при различных интенсивностях γ -излучения. При изменении интенсивности от 0,014 до 14 рад/сек скорость полимеризации твердого ФА пропорциональна интенсивности в степени 0,8—0,9.

Из серии экспериментов, аналогичных приведенным на рис. 3, была определена зависимость максимального значения скорости и радиационного выхода полимеризации ФА от температуры облучения. Полученные результаты представлены на рис. 4. Если аппроксимировать эту зависимость

в аррениусовских координатах, то при высоких температурах ($80 - 140^\circ\text{K}$) мы получим энергию активации $2,0 \pm 0,6 \text{ ккал/моль}$. Однако с понижением температуры эта величина падает до весьма малых значений ($\sim 0,3 \text{ ккал/моль}$).

В [8] было показано, что характеристическое время обрыва цепи в твердом ФА при 80° составляет 1 сек. Сам же факт протекания реакции при столь низких температурах ($15 - 20^\circ\text{K}$) свидетельствует об отсутствии сколько-нибудь значительных ($\geq 0,5 \text{ ккал/моль}$) активационных барьеров как для роста, так и для обрыва цепи.

Из измеренных здесь кинетических параметров можно оценить величину константы роста полимерной цепи в твердом ФА. Используя простое выражение для скорости процесса $w = G_0 I [M] k_p / k_o$, где k_p , k_o — эффективные константы роста и обрыва полимерной цепи, G_0 — радиационный выход активных центров, I — интенсивность γ -излучения, $[M]$ — концентрация мономера, можно оценить порядок величины k_p приняв $G_0 \approx 1$. Такая оценка для температурного интервала $80 - 140^\circ\text{K}$ дает значение: $k_p \approx 1 \cdot 10^{-11} \exp\{-(2000 \pm 600) / RT\} \text{ см}^3/\text{сек}^{-1}$.

Следует отметить, что величина предэкспоненциального множителя в случае твердофазной полимеризации ФА на четыре порядка выше, чем в случае акрилонитрила [7] и приближается к максимальному значению предэкспоненты химических реакций $Z = 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ или $0,5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 / \text{сек}$; для $15 - 20^\circ\text{K}$ $k_p \approx 10^{-20} \text{ см}^3/\text{сек}^{-1}$.

Таким образом, мы приходим к выводу, что в твердом ФА протекают два различных процесса: скорость первого сильно зависит от температуры, и он проявляется преимущественно при относительно высоких температурах ($80 - 140^\circ\text{K}$), второй процесс — практически температуронезависимый, становится преимущественным при низких температурах ($80 - 15^\circ\text{K}$).

Совершенно необычным является впервые установленный факт протекания цепной реакции полимеризации при столь низких температурах. Для объяснения этого явления требуется введение новых представлений, объясняющих безактивационное развитие цепи в полимерном кристалле. Поскольку при таких температурах сколько-нибудь значительное смещение молекул в кристалле запрещено, то, видимо, следует предположить, что наблюдаемый эффект связан с развитием кинетической, а не материальной цепи длиной в $\sim 10^3$ актов. Можно предполагать также, что отсутствие температурной зависимости скорости процесса при низких температурах объясняется реализацией акта присоединения путем туннельного переноса протона.

Выводы

1. Установлен факт протекания цепной полимеризации в твердом формальдегиде (ФА) при $15 - 140^\circ\text{K}$. Цепной характер процесса доказывает весьма высокие радиационные выходы ($G(-M) \approx 10^3$ при 15°K). Цепные процессы при столь низких температурах наблюдаются впервые.

2. Температурная зависимость скорости полимеризации ФА отвечает формальной энергии активации в $2 \pm 0,6 \text{ ккал/моль}$ для интервала $80 - 140^\circ\text{K}$. При более низких температурах процесс протекает безактивационно.

3. Уже на малых глубинах превращения ($\sim 0,2 - 0,5\%$) становится заметным процесс спада скорости полимеризации ФА при постоянной температуре, что связано с уменьшением константы роста при развитии полимерной цепи в твердом кристалле.

4. Высказано предположение, что при низких температурах в твердом ФА преобладающим становится механизм роста цепи, связанный с туннельным переносом протона.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
15 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 3, 460, 1969.
 2. Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Высокомолек. соед., Б12, 491, 1970.
 3. И. М. Баркалов, Kinetics and mechanism of polyreactions, v. VI, Budapest, 1971, p. 850.
 4. И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян, Л. С. Сахоненко, Высокомолек. соед., 4, 1197, 1962.
 5. Н. Н. Семенов, Некоторые вопросы химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
 6. C. Chacat, M. Magat, L. Teg-Minassian, J. Polymer Sci., 48, 139, 1960.
 7. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 190, 1387, 1970.
 8. Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 199, 857, 1971.
-

INVESTIGATION OF THE RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION MECHANISM OF SOLID FORMALDEHYDE

*D. P. Kiryukhin, A. M. Kaplan, I. M. Barkalov,
V. I. Gol'danskii*

Summary

The kinetics of radiation-induced polymerization of formaldehyde (FA) have been studied in the temperature range 15-140° K by the calorimetric method. The phase analysis of FA has shown the absence of any phase transitions over the whole temperature range studied. The heat of fusion of FA has been determined and found equal to $1,80 \pm 0,05$ Kcal/mole. Under isothermal conditions polymerization of solid FA occurs with high radiation yields (at 80° K $G(-M) \simeq 10^5$ and at 15° K $\simeq 10^3$), which points to a chain reaction mechanism. At such low temperatures chain reactions have been observed for the first time. Already at low conversion degrees (0,2-0,5%) the decrease in the polymerization rate of FA at constant temperature becomes appreciable, which is due to decrease of the growth constant of a polymer chain propagating in a solid crystal. Postpolymerization of FA has been observed as well. At the temperatures 80-140° K the activation energy of polymerization of FA is $2 \pm 0,6$ Kcal/mole. However, at lower temperatures the temperature dependence of the rate weakens and the polymerization reaction occurs practically without activation. It is suggested that at low temperatures in solid FA the tunnel proton transfer mechanism of chain propagation prevails.
