

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XIV

1972

№ 7

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 539.107:536.6

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОКАЛОРИМЕТРА ТИПА КАЛЬВЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЛАСТЕЙ РАЗМОРАЖИВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ

И. Г. Гусаковская

Методом радиотермолюминесценции (РТЛ) получена обширная информация о температурных областях, связанных с проявлением различных типов движений в органических кристаллах и стеклах [1, 2]. Однако этим методом исследуют предварительно облученные вещества, что может особенно после облучения большими дозами заметно исказить истинную термограмму замороженного образца из-за пластификации продуктами радиолиза. В некоторых случаях методом РТЛ регистрируют не все структурные превращения, характерные для данного вещества [3].

В настоящем исследовании мы пытались создать аналог радиотермолюминографа — микрокалориметр высокой чувствительности, с помощью которого можно было бы определять не только фазовые переходы, как в работах [4, 5], но и области, связанные с размораживанием различных типов движений молекул необлученных веществ. Второй задачей являлось исследование тепловых процессов в этих же веществах после облучения. Сравнение термограмм необлученных и облученных при -196° веществ должно показать, связано ли тепловыделение за счет гибели активных центров или пост-полимеризации с процессами размораживания подвижности молекул. Для исследования были выбраны винилацетат (ВА), акрилонитрил (АН) и акролеин (АК).

Экспериментальная часть

Облучение образцов проводили γ -лучами Co^{60} при -196° ; величину дозы варьировали от 1 до 20 Мрад при мощности дозы 4,4 Мрад/час.

Принципиальная методика калориметрических измерений описана подробно в [5]. В данной работе для измерения малых тепловых эффектов была значительно повышена чувствительность регистрирующей схемы*. Большую часть экспериментов проводили при чувствительности $10^{-6} - 10^{-7}$ кал/сек (чувствительностьдается при отношении сигнала к шуму, равному двум). При столь высокой чувствительности для уменьшения теплового разбаланса в калориметре была снижена скорость разогрева системы до $\sim 0,3$ град/мин и меньше.

Результаты и их обсуждение

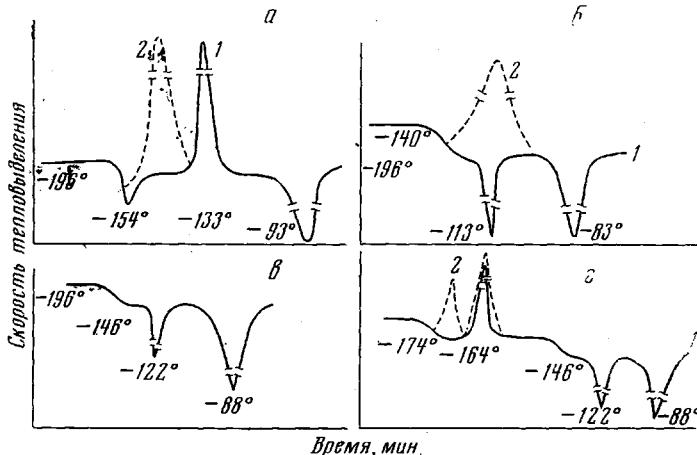
Аморфный винилацетат. При разогреве необлученного аморфного ВА, помимо экзотермического процесса кристаллизации стекла и плавления [5], при чувствительности калориметра $10^{-6} - 10^{-7}$ кал/сек становится хорошо заметной эндотермическая область β -перехода, или расстекловывания (рисунок, а), обнаруженная ранее с помощью метода РТЛ [3]. Область β -перехода проявляется на термограмме в виде узкого эндотермического пика с полушириной максимума 3° . В работах [3, 5] мы показали, что в области β -перехода наблюдается интенсивная пост-полимеризация облученного при -196° мономера. Более высокая чувствительность калориметрической схемы позволила нам теперь определить температуру начала процесса полимеризации. Как видно из рисунка, а, при разогреве облученного ВА сначала наблюдается β -переход как в необлученном образце. Лишь при -152° , когда размораживается 35% всех молекул, начинается полимеризация. Этот результат объясняется, по-види-

* Выражаю большую благодарность Ю. Щербинину за помощь в отработке схемы измерений.

мому, тем, что процесс роста полимерной цепочки может начаться только тогда, когда разморожена значительная часть молекул.

Тепловой эффект за счет гибели активных центров в ВА пренебрежимо мал по сравнению с тепловым эффектом полимеризации (при дозе 4 Мрад и скорости разогрева $\sim 0,3$ град/мин теплота за счет полимеризации составляет 4300 кал/моль, а за счет рекомбинации центров — всего ~ 4 кал/моль).

Акрилонитрил. Отожженные образцы АН (АН-О) готовили способом, описанным в работах [5–7]. При разогреве необлученного АН-О, помимо фазового перехода кристалл — кристалл и плавления [5], мы смогли заметить некий процесс, протекающий в интервале температур -140 — -113° , с которым связано изменение теплоемкости на 3—5 кал/моль·град (рисунок, б). Если фазовый переход при -113° связывают с предварительным размораживанием вращения молекул как целого [8, 9],



Термограмма разогрева аморфного ВА (а), АН-О (б), АК-О (в) и АК-БЗ (г): 1 — необлученный, 2 — облученный образец

то процесс при -140 — -113° обусловлен, по-видимому, размораживанием более ограниченной молекулярной подвижности. Это предположение подтверждается также вспышка свечения РТЛ, наблюдающаяся при -121° [10].

При разогреве кристаллов АН-О после облучения дозой 1,5 Мрад наблюдалась закономерность, которая отчетливо выявилась на примере ВА: сначала процесс протекает так же, как в необлученном образце, и только после того, как разморозится ~ 20 — 30% всех молекул, начинается пост-полимеризация. Таким образом, начало тепловыделения однозначно связано с размораживанием подвижности определенного количества молекул.

Акролин. Быстрозамороженный АН (АК-БЗ) получали замораживанием (скорости охлаждения ~ 200 град/мин) жидкого АК до -196° . АК-БЗ является поликристаллом, в котором вследствие высокой скорости охлаждения возможны примеси метастабильных кристаллических фаз. Отожженный АК (АК-О) готовили путем последовательного отжига (при -130 и -100°) метастабильных фаз в АК-БЗ.

Термограмма на рисунке, в обратима и отвечает устойчивому фазовому состоянию. Узкий эндотермический пик с центром при -122° является, по-видимому, фазовым переходом кристалл — кристалл (для более определенных выводов необходимы рентгеноструктурные исследования). Область перед этим переходом, как и в случае АН, по-видимому, связана с размораживанием подвижности в образце, а область при -88° — с плавлением кристаллов.

В термограммах необлученного неотожженного АК-БЗ помимо вышеуказанных (рисунок, г) проявляются еще две области: S-образная с центром при -174° и экзотермический пик при -164° . Сравнение рисунков в и г показывает, что низкотемпературный необратимый пик при -164° , характерный только для АК-БЗ, обусловлен превращением захваченной в область низких температур метастабильной фазы. S-образная кривая перед низкотемпературным переходом указывает на размораживание каких-то степеней свободы молекул; об этом также свидетельствует интенсивная гибель радикалов, наблюдавшаяся при этих температурах [11].

Рассмотрим теперь термограммы облученного дозами от 4 до 17 Мрад АК-БЗ. При разогреве (рисунок, г, кривая 2) тепловыделение заметно только в двух температурных областях с центрами при -174 и -164° . По-видимому, в этих областях успевают прореагировать все центры, накопленные во время облучения. Наибольшее тепловыделение, которое связано, по всей вероятности, с пост-полимеризацией, наблюдается в области -174° : при дозе 17,6 Мрад здесь выделяется $\sim 75\%$ от всего

тепла. Радиационный выход полимеризации $G_{\text{пол}} = 10$, а начало тепловыделения после облучения, как и в случае ВА и АН, связано с предварительным размораживанием подвижности $\sim 30\%$ всех молекул. В области с центром -164° дополнительный тепловой эффект по сравнению с необлученным мономером, пересчитанный на полимеризацию, дает $G_{\text{пол}} = 3$.

Следует отметить, что выделение тепла за счет рекомбинации активных центров в АК составляет $\sim 10\%$ от суммарного по двум областям теплового эффекта полимеризации.

Выводы

1. Калориметр высокой чувствительности ($10^{-6} - 10^{-7}$ кал/сек) может быть использован для определения температурных интервалов, в которых размораживаются различные типы молекулярных движений в необлученных веществах.

2. Для изученных веществ (винилацетата, акрилонитрила и акролеина) начало наблюдаемого тепловыделения за счет пост-полимеризации и гибели центров, стабилизированных во время облучения при -196° , однозначно связано с размораживанием подвижности значительной части всех молекул независимо от фазового состояния системы.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
13 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 134, 134, 1960.
2. В. Г. Никольский, И. И. Чхейдзе, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 82, 1964.
3. И. Г. Гусаковская, В. Г. Никольский, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 4, 434, 1970.
4. И. Г. Гусаковская, В. И. Гольданский, Высокомолек. соед., Б9, 390, 1967.
5. И. Г. Гусаковская, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 2, 46, 1968.
6. R. Bensasson, A. Dworkin, R. Magh, J. Polymer Sci., C4, 881, 1964.
7. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 3, 460, 1969.
8. M. L. Finke, J. Amer. Chem. Soc., 76, 333, 1954.
9. K. M. Illers, Rheol. Acta, 3, 202, 1964; K. T. Zuge, J. Appl. Phys. Japan, 3, 588, 1964.
10. Н. Н. Семенов, 18-й Конгресс ЮПАК, Монреаль, 1961.
11. Е. И. Финкельштейн, Диссертация, 1968.

USE OF THE CALVET MICROCALORIMETER FOR DETERMINATION OF THE REGIONS OF DEFREEZING OF MOLECULAR MOBILITY

I. G. Gusakovskaya

Summary

It is suggested to use a high-sensitivity ($10^{-6}-10^{-7}$ cal/sec) microcalorimeter as an analog of radiothermoluminograph for determination of the temperature ranges in which defreezing of various types of molecular motions occurs. The advantages of the calorimetric method are that we can use it for unirradiated substances and thus be free of the plasticizing effect of the radiolysis products. A study was also made of the thermal processes occurring in the substances used but after irradiation. Comparison of the thermograms of nonirradiated substances and those irradiated at -196° has shown that the beginning of heat evolution caused by postpolymerization and disappearance of active sites coincides with previous defreezing of the mobility of $\sim 20-40\%$ of all molecules.