

УДК 541(64+15):547.281.2

**РАДИАЦИОННАЯ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТВЕРДОГО
АЦЕТАЛЬДЕГИДА**

Кирюхин Д. П., Баркалов И. М.

С помощью калориметрической методики исследована кинетика радиационной постполимеризации твердого ацетальдегида. При обеспечении достаточных условий теплоотвода полимеризация протекает без автоускорения. В изотермических условиях скорость процесса спадает во времени, хотя концентрация активных центров остается постоянной, при повышении температуры постполимеризация возобновляется. Из калориметрических измерений скорости процесса при температурах 120–135° К и временной зависимости спада скорости в изотермических условиях оценена константа скорости роста: $k_p(T, 0) = 5 \cdot 10^{-11} \exp(-6000/RT) \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$.

Кинетику и механизм радиационной и пострадиационной полимеризации ацетальдегида исследовали в ранних работах [1–3]. В этих работах использовали различные методики: гравиметрию, термический анализ, ЭПР; были предприняты попытки измерения абсолютной скорости полимеризации ацетальдегида. Однако все эти исследования проводили в неизотермических условиях, так как из-за недостаточного теплоотвода реакция легко переходит в режим саморазогрева. С этим, видимо, и связаны трудности в интерпретации полученных кинетических данных.

В работе [4] для исследования кинетики твердофазной радиационной полимеризации ацетальдегида была применена калориметрическая методика. Использование этой экспериментальной техники позволило измерить основные кинетические параметры процесса радиационной полимеризации при строгом обеспечении изотермического режима его протекания.

Целью настоящей работы явилось детальное исследование кинетики радиационной постполимеризации твердого ацетальдегида в отсутствие саморазогрева образца.

Мономер марки х. ч. сушили безводным хлористым кальцием и дважды перегонали на ректификационной колонке, т. кип. 21–22° С, n_d^{20} 1,3314. Очищенный таким образом ацетальдегид запаивали в стеклянные ампулы и хранили при температуре –78°.

Для кинетических исследований использовали ту же самую калориметрическую методику, что и при исследовании полимеризации ацетальдегида в поле γ -излучения [4].

В стеклянные калориметрические кюветы конденсировали в вакууме точно известное количество ацетальдегида. Эти операции проводили при 200–250° К, так как известно, что ацетальдегид способен к самопроизвольной полимеризации при кристаллизации. Затем кюветы быстро (со скоростью >100 град/мин) охлаждали до 77° К и запаивали. Облучение образцов проводили γ -лучами Co^{60} при 77° К. Измерения относительной концентрации радикалов проводили на стандартном спектрометре ЭПР-2 ИХФ в тонкостенных ампулах из стекла «Луч».

Типичные калориметрические кривые постполимеризации кристаллического ацетальдегида, облученного при 77° К, представлены на рис. 1. При проведении опыта с большими навесками ацетальдегида и при больших скоростях размораживания (условия плохого теплоотвода) полимери-

зация протекает в нестационарных условиях. Скорость процесса w резко возрастает и наблюдается сильный саморазогрев; перепад температур по образцу (цилиндр с $h=10$ мм и $\varnothing 8$ мм) достигает 20°C (рис. 1, кривая 1, по оси абсцисс отложена температура блока калориметра, а не образца). Однако саморазогрева образца можно избежать, обеспечив достаточные условия теплоотвода, т. е. приготовляя образец в виде тонкой пленки (~ 1 мм) на внутренней поверхности калориметрической кюветы. В этом случае саморазогрева не наблюдается, и кинетика процесса имеет совершенно иной характер (рис. 2). В дальнейшем все кинетические измерения проводили именно с такими образцами.

Тепловыделение, связанное с постполимеризацией ацетальдегида, в ходе разогрева облученных при 77°K образцов регистрировали при все бо-

$w \cdot 10^2, \text{кал/г-сек}$

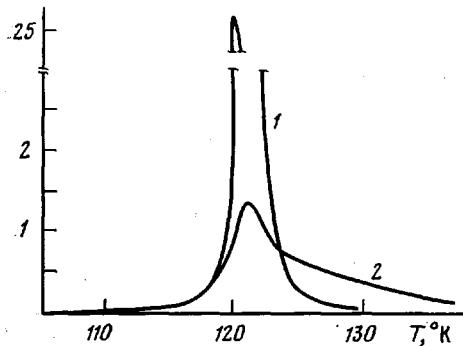


Рис. 1

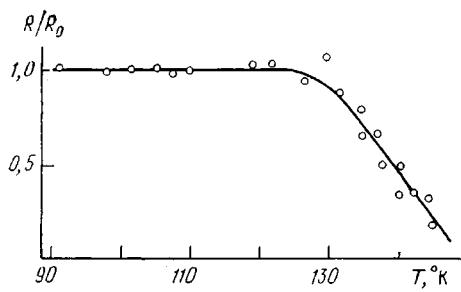


Рис. 2

Рис. 1. Калориметрические кривые постполимеризации ацетальдегида:

1 — при недостаточном теплоотводе (наблюдается саморазогрев образца), скорость размораживания $0,7$ град/мин; 2 — в отсутствие градиента температур по образцу, скорость разогрева $0,25$ град/мин. Доза предварительного облучения при 77°K $16,7$ Мрад

Рис. 2. Кинетика гибели радикалов при разогреве γ -облученного ацетальдегида при 77°K . Доза облучения $16,7$ Мрад

лее низких температурах с ростом дозы предварительного облучения. В работе [4] нами было показано, что при дозах ~ 100 Мрад постполимеризация ацетальдегида наблюдается уже с 84 – 85°K . Такой характер зависимости скорости от дозы предварительного облучения свидетельствует в пользу радикальной природы постполимеризации, так как известно, что накопление стабилизированных ионов при радиолизе прекращается при 5 – 10 Мрад. Вывод о радикальном характере роста цепи в твердом ацетальдегиде был сделан ранее [2, 3].

При условии обеспечения достаточного теплоотвода была получена зависимость относительной концентрации радикалов в образце ацетальдегида, радиолизованного при 77°K , от температуры (рис. 2). Видно, что в температурном интервале 110 – 130°K , где протекает постполимеризация, концентрация радикалов остается практически постоянной. Гибель же радикалов в ацетальдегиде происходит вблизи температуры плавления, где скорость постполимеризации уже мала. В работах [2, 3] гибель радикалов в твердом ацетальдегиде наблюдали при более низких температурах. Вероятно, это связано с тем, что в этих условиях не был обеспечен достаточный теплоотвод, и в образцах происходил саморазогрев.

Представленная на рис. 2 зависимость концентрации радикалов от температуры позволяет предположить, что при постполимеризации ацетальдегида гибель активных центров не происходит. Действительно, для твердофазной постполимеризации ацетальдегида оказалось характерным явление «застывания и оживания» полимерных цепей. Это явление было впервые установлено для твердофазной постполимеризации акрилонитрила

[5], а в дальнейшем и для целого ряда других мономеров [6, 7] (рис. 3). При разогреве в калориметре облученного при 77° К образца ацетальдегида наблюдается постполимеризация, скорость которой возрастает с температурой. Однако, если разогрев образца остановить и выдерживать его при постоянной температуре (например, 130° К), то наблюдается спад скорости во времени практически до полной остановки процесса. Глубина превращения в этом случае составляет всего ~12% (для расчета глубины превращения использовали величину теплоты полимеризации $-\Delta H = -2,5 \text{ ккал/моль}$, определенную ранее [4]). Если теперь вновь продолжить

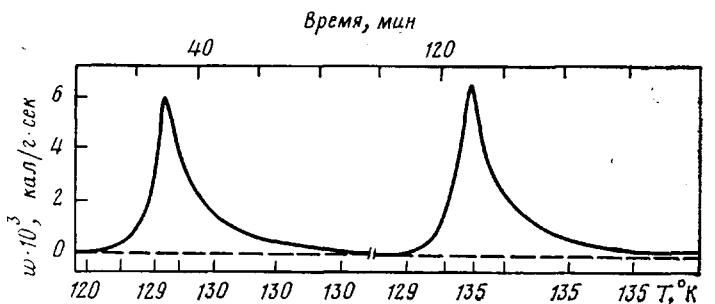


Рис. 3. Изменение скорости постполимеризации твердого ацетальдегида при разогреве и термостатировании образца. Доза облучения 1,1 Мрад, 77° К

разогрев того же образца, то постполимеризация возобновляется. Повторное же термостатирование (при 135° К) вновь приводит к остановке процесса. Глубина превращения при этом достигает нового предельного значения ~25%. Такое явление типично для твердофазных бимолекулярных реакций полимеризации [5–7], гибели стабилизированных радикалов [8], окисления полимерных радикалов [9] и др. и связано с неоднородностью твердой матрицы. Для описания этого процесса используется модель полихроматической кинетики, предполагающая, что для различных монокристаллов твердого тела характерны элементарные константы скорости роста цепи, отличающиеся, например, энергиями активации [10].

Спад скорости постполимеризации ацетальдегида имеет сложный характер и его не удается описать простыми соотношениями (гибель по первому или второму порядку). На рис. 4 в координатах $\lg w=f(t)$ представлены данные по изменению скорости постполимеризации ацетальдегида в изотермических условиях для различных глубин превращения и температур. Видно, что спад скорости во времени описывается практически одной кривой для всех исследованных температур и глубин превращения.

Модель полихроматической кинетики, описывающая явление падения скорости твердофазного бимолекулярного процесса во времени в изотермических условиях [10], связывает это падение с изменением эффективной константы скорости роста k_p (например, за счет распределения по энергиям активации). Тогда определяемая из экспериментов константа скорости роста * будет зависеть не только от температуры T , но и от времени, и может быть представлена в виде: $k_p^* = f(T, t) = k_p(T, 0)\varphi(t)$. Выражение для скорости постполимеризации ацетальдегида будет: $w = k_p(T, 0)\varphi(t)[A][M]_t$, где w — скорость процесса, полученная из калориметрических экспериментов, $[A]$ — концентрация активных центров, равная $\sim 10^{19}$ частей/г для дозы предварительного облучения 16,7 Мрад (оценена по M_v полимера и совпадает с измеренной концентрацией радикалов), $[M]_t$ — текущая концентрация мономера, рассчитанная из калориметри-

* Кривая, представленная на рис. 4, отражает характер изменения K_p^* во времени при постоянной температуре.

ческих данных, $\varphi(t)$ — временная зависимость, полученная экспериментально (рис. 4).

Используя это выражение для скорости, можем рассчитать $k_p(T, 0)$ для различных температур. На рис. 5 видно, что можно выделить два участка температурной зависимости $k_p(T, 0)$. В высокотемпературной области эта зависимость отвечает энергии активации ~ 6 ккал/моль, для низкотемпературной области 20 ккал/моль.

В твердом состоянии скорость полимеризации может лимитироваться либо диффузионной подачей мономера к активному центру, либо актом взаимодействия активного центра с мономером. В этой связи можно предполагать, что сложный характер температурной зависимости, представленный на рис. 5, отражает переход реакции из диффузионного режима при низких температурах к кинетическому режиму при высоких темпера-

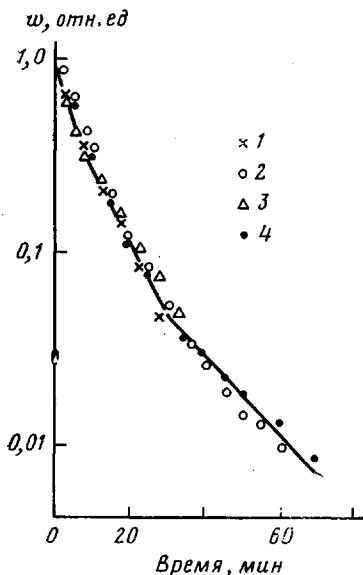


Рис. 4

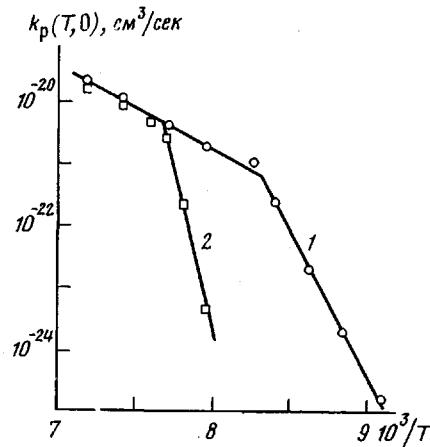


Рис. 5

Рис. 4. Изменение скорости постполимеризации ацетальдегида во времени при постоянной температуре: 1 — 120, 2 — 130, 3 — 135, 4 — 138° К

Рис. 5. Температурная зависимость константы скорости роста в твердом ацетальдегиде:

1 — равномерный разогрев образца, выдержан 2 часа при 110° К; 2 — то же при 124° К; доза облучения 16,7 Мрад, 77° К

турах. Если после выхода реакции в кинетическую область разогрев образца остановить и выдерживать его некоторое время при фиксированной температуре (рис. 5, 124° К), то скорость процесса будет спадать и он вновь будет лимитироваться диффузией за счет попадания растущего радикала в «ловушку» [10]. Действительно, если теперь этот образец вновь начать разогревать, то полимеризация возобновляется с энергией активации, характерной для диффузионного режима (рис. 5, кривая 2). Уже в ходе дальнейшего разогрева, процесс вновь переходит в кинетический режим.

Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 5, была определена константа скорости роста для температурного диапазона 120–135° К: $k_p(T, 0) \approx 5 \cdot 10^{-11} \exp(-6000/RT) \text{ см}^3/\text{сек}$.

Компенсационный эффект, связанный с плавным изменением энергии активации с температурой (в нашем случае с переходом из диффузионной области в кинетическую), приводит к сильно завышенному значению аррениусовых параметров [11]. В работе [4] для радиационной полиме-

ризации ацетальдегида для интервала 130–140° К было получено $k_p \approx 5 \cdot 10^{-4} \exp(-11000/RT) \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$. Завышенные значения аррениусовских параметров в этом случае свидетельствуют о проявлении компенсационного эффекта. Следует отметить, что абсолютные величины констант, приведенные в [4] и определенные в настоящей работе, совпадают по порядку величины.

Авторы выражают благодарность А. И. Большакову за помощь в измерении спектров ЭПР.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
15 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Chachaty, Theses, Paris, 1962.
2. В. С. Пшежецкий, В. А. Каргин, Н. А. Бах, Высокомолек. соед., 3, 925, 1961; 4, 728, 1962.
3. В. С. Пшежецкий, В. И. Тупиков, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 213, 220.
4. D. R. Kiryukhin, I. M. Barkalov, V. I. Goldanskii, Europ. Polymer J., 10, 309, 1974.
5. A. M. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 190, 1387, 1970.
6. A. M. Каплан, Б. Л. Сэрна, И. Л. Стояченко, Е. И. Шклярова, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 224, 829, 1975.
7. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, В. И. Гольданский, Высокомолек. соед., A15, 470, 1973.
8. А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 1020, 1964.
9. А. И. Михайлов, С. А. Кузина, А. Ф. Луковников, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 204, 383, 1972.
10. А. И. Михайлов, А. И. Большаков, Я. С. Лебедев, В. И. Гольданский, Физика твердого тела, 14, 1172, 1972.
11. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 469, 1960.

RADIATIVE POSTPOLYMERIZATION OF SOLID ACETALDEHYDE

Kiryukhin D. P., Barkalov I. M.

Summary

By using a calorimetric technique, the kinetics of the radiative postpolymerization of solid acetaldehyde is studied. Polymerization occurs without self-acceleration provided that heat-dissipation conditions are sufficient. Under the isothermal conditions the process rate decreases in time, although the concentration of active centers remains constant. When temperature increases, postpolymerization renews. The rate increase constant $k_1(T, 0) = 5 \cdot 10^{-11} \exp(-6000/RT) \text{ cm}^3 \text{sec}^{-1}$ is estimated from the calorimetric measurements of the process rate at temperatures 120–135° K and from the time dependence of rate decrease under the isothermal conditions.
