

УДК 541.64:538.6

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ТВЕРДЫХ И ВЯЗКИХ
СРЕДАХ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Баркалов И. М., Кирюхин Д. П.

Обзор

В обзоре рассмотрены следующие вопросы: 1) специфические особенности калориметрических измерений при кинетических исследованиях; 2) конструкционные особенности калориметров для изучения полимеризации в кристаллических и стеклообразных матрицах; 3) анализ фазовых превращений в полимеризующихся матрицах; 4) определение констант элементарных актов полимеризации в твердых и вязких средах.

Химические реакции сопровождаются изменением энталпии реагирующей системы и поэтому калориметрия как метод измерения энталпии может явиться универсальным, а в ряде случаев и единственным возможным методом исследования кинетики химических реакций. Очевидным преимуществом калориметрии перед другими кинетическими методами является возможность измерения скоростей реакций в вязких, твердых и непрозрачных средах. Однако до недавнего времени калориметрия была весьма трудоемким и труднодоступным методом. Лишь недавние разработки и усовершенствования с использованием современных способов усиления малых сигналов и автоматизации позволили существенно упростить технику калориметрических измерений и сделать калориметр универсальным прибором современного физико-химического исследования. Кроме кинетических измерений калориметрия незаменима и в своем традиционном амплуа — измерении теплот фазовых превращений, исследовании адсорбции и термодинамическом анализе. Весьма существенный прогресс в изучении механизма полимеризации в твердых и вязких средах в последнее время был достигнут именно благодаря использованию калориметрической техники.

Серьезным недостатком всех ранних работ, посвященных исследованию механизма полимеризации в твердых и вязких средах, явилось использование традиционного гравиметрического способа определения выхода полимера и соответственно скорости реакции. Применение этого метода приводило к тому, что о выходе полимера, например при твердофазной полимеризации или при полимеризации в области расстекловывания, судили по измерениям, проведенным уже при комнатной температуре после разрушения матрицы. Для количественных же кинетических исследований, необходимых для понимания механизма полимеризации, требовалась методика, позволяющая следить за процессом непосредственно в момент его протекания, а именно проводить измерения скоростей реакций, констант элементарных актов и их температурных зависимостей. Необходим был также в каждом конкретном случае фазовый анализ системы, определение теплот и температур фазовых переходов.

Последние успехи в области исследования механизма полимеризации в твердых и вязких средах связаны в основном с использованием калориметрической техники, решившей поставленные выше методические задачи.

Методические особенности

Настоящий краткий обзор не затрагивает традиционных конструкций и измерительных схем (по этим вопросам имеются обстоятельные монографии [1–3]). Остановимся на специфических особенностях калориметрических измерений при кинетических исследованиях. В таких исследованиях искомую временную зависимость скорости изучаемого процесса приходится определять из временной зависимости сигнала калориметра. Для того чтобы указанное преобразование сигнала калориметра в скорость реакции было простым и вместе с тем корректным, при проведении кинетических исследований следует выполнять ряд дополнительных условий по сравнению с другими видами калориметрических измерений.

Отметим прежде всего, что установление теплового равновесия в любом теле требует конечного времени, которое определяется теплофизическими свойствами и размерами тела

$$\tau = l^2 / K \cdot a, \quad (1)$$

где τ – характеристическое время тепловой инерции тела, l – характерный (минимальный) размер тела, a – коэффициент температуропроводности, K – коэффициент, учитывающий форму тела ($K=1-10$). Калориметрические измерения требуют, чтобы в тепловом равновесии находилось несколько контактирующих тел: калориметрический сосуд, образец исследуемого вещества, нагреватель, термометр и др.

Общая инерционность такой системы τ_c будет определяться максимальным из характеристических времен инерции указанных тел. Для того чтобы кинетика тепловыделения (кинетика исследуемого процесса) не искалась инерционностью калориметрической системы, необходимо, чтобы величина τ_c была существенно меньше характеристического времени исследуемого процесса. Это ограничение становится существенным при исследовании быстропротекающих реакций. В таких случаях блок калориметра, реакционная среда и термометр выполняются в виде тонких пленок, тогда время выравнивания температуры может достигать $10^{-5}-10^{-6}$ с [4]. Такие характеристические времена, видимо, являются пределом для калориметрического метода.

Решение уравнения теплового баланса для калориметров с постоянной температурой в случае, когда скорость тепловыделения постоянна, имеет простой аналитический вид

$$\Delta T = T - T_0 = \frac{qVl}{\lambda S} \left(1 - e^{-\frac{\lambda S}{C_l} t}\right) w(t), \quad (2)$$

где ΔT – разность температур между блоком калориметра и экраном (экспериментально измеряемый сигнал), λ – коэффициент теплопроводности среды между блоком и экраном, S – поверхность калориметрического блока, C – теплоемкость, l – расстояние между блоком и экраном, q – тепловой эффект исследуемой реакции, V – объем образца и $w(t)$ – скорость исследуемой реакции. Из уравнения (2) видно, что характеристическим временем тепловой инерции измерительной системы калориметра является

$$\tau_k = \frac{Cl}{\lambda S} \quad (3)$$

Анализ уравнения (2) показывает, что при временах эксперимента $t \ll \tau_c$ сигнал калориметра будет

$$\Delta T = \frac{qV}{C} wt, \quad (4)$$

т. е. пропорционален количеству прореагированного вещества. В другом же крайнем случае ($t \gg \tau_k$) сигнал калориметра будет

$$\Delta T = \frac{qVl}{\lambda S} w(t), \quad (5)$$

т. е. становится пропорциональным скорости реакции. Обычно калориметрический эксперимент проводят так, что выполняется один из этих крайних случаев — адиабатический (4) или квазизотермический режим (5).

Можно легко показать, что в квазизотермическом режиме практически все тепло передается от блока к экрану и, таким образом, мерой скорости тепловыделения является измеряемая в эксперименте разность температур

$$\Delta T = \tau_k q w(t) \frac{V}{C} \quad (6)$$

Именно этот принцип используется в получивших сейчас широкое распространение диатермических калориметрах типа Кальве и дифференциальных сканирующих калориметрах DSC.

Таким образом, при исследовании кинетики химической реакции будет наблюдаться следующее. На начальных стадиях процесса, когда $t \ll \tau_k$, калориметр будет работать в адиабатическом режиме, в дальнейшем, когда $t > \tau_k$, тот же самый прибор начинает работать в квазизотермическом режиме. Именно это обстоятельство и следует прежде всего иметь в виду для правильной интерпретации экспериментальных результатов.

Конструкционные особенности

Помимо сформулированных выше общих требований к калориметрическим установкам для кинетических измерений исследование полимеризационных процессов в твердых и вязких средах накладывает свои дополнительные экспериментальные особенности. Проведение полимеризации в кристаллической или стеклообразной матрице связано, как правило, с использованием низких и сверхнизких температур и ионизирующего излучения в качестве инициатора. Это и определяет основные конструкционные особенности калориметров.

Не останавливаясь на описании классических калориметрических установок типа DSC [3], диатермического [5–7] или адиабатического калориметра [9–12], рассмотрим вкратце конструкционные особенности калориметров, изготовленных специально для исследований полимеризации в кристаллических и стеклообразных матрицах.

Дифференциальный диатермический калориметр. Калориметрическая установка этого типа, в основу которой был положен калориметр типа Кальве [2], разработана в лаборатории радиационной химии низких температур ИХФ АН СССР. Эта установка приспособлена для серийных измерений в широком интервале температур как в поле γ -излучения ^{60}Co , так и вне его. Конструктивные особенности таких калориметров и способы их изготовления описаны в работах [13, 14]. Тепловой контакт исследуемого образца с блоком калориметра осуществляется только через диатермическую оболочку. Оболочка — тонкостенный цилиндр из слюды, на котором смонтирована батарея дифференциальных термопар медь — константан (~ 200 штук). Один спай каждой термопары имеет тепловой контакт с блоком калориметра, второй — с калориметрической кюветой с образцом. Сама кювета цилиндрической формы (объем $\sim 1 \text{ см}^3$) выполнена из красной меди.

В калориметре использована дифференциальная схема измерений: сигналы двух одинаковых диатермических оболочек включены навстречу друг другу и взаимно вычитаются. Одна из ячеек является рабочей, вторая — эталон для сравнения. Такая схема имеет ряд преимуществ. При идентичности ячеек любое тепловое возмущение в блоке калориметра (например, разогрев или охлаждение блока) влияет на обе термобатареи и взаимно вычитается. Эта особенность схемы весьма полезна при переходе от режима разогрева к измерениям при постоянной температуре.

Дифференциальная схема имеет свои преимущества и при измерениях в поле ионизирующей радиации. Подбирая в ячейке сравнения инертное вещество так, чтобы поглощенная доза была равна дозе в рабочей ячейке, можно свести к минимуму тепловые помехи, вызываемые радиацией.

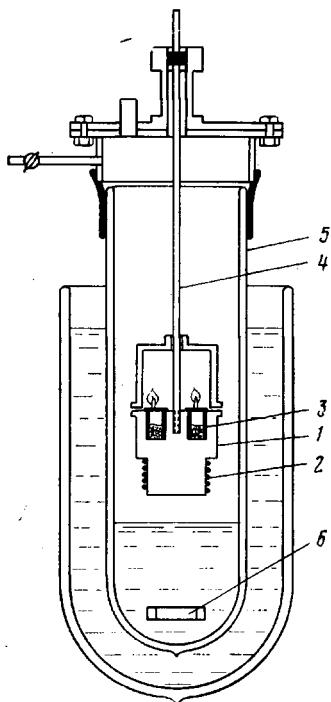


Рис. 1. Схема дифференциального диатермического калориметра

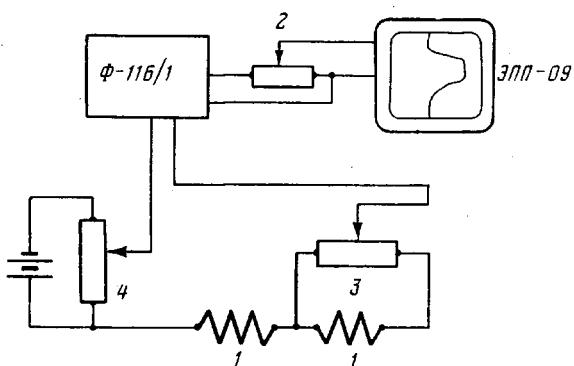


Рис. 2. Измерительная схема дифференциального диатермического калориметра

Обе ячейки располагаются в медном калориметрическом блоке 1 (рис. 1). На этом же блоке смонтирован константановый электрический нагреватель 2. В ячейки на скользящей посадке вставляются калориметрические кюветы 3. Блок калориметра крепится на тонкой трубке из нержавеющей стали 4, через которую выводятся все измерительные провода. Абсолютные измерения температуры проводят с помощью термопары, приклешенной к рабочей ячейке.

Блок калориметра помещают в стеклянный гелиевый криостат 5 так, чтобы можно было легко регулировать его высоту над уровнем жидкого гелия. На дне гелиевого криостата имеется нагреватель — испаритель 6, дающий возможность работать в режиме охлаждения. Регулируя мощность нагревателей 2 и 6, можно термостатировать калориметр при любой фиксированной температуре (в течение 2–3 час заданная температура поддерживается с точностью $\pm 0,3^\circ$). Рабочий диапазон температур установки 5–350 К.

Измерительная схема приведена на рис. 2. Сигнал с батареи термопар 1 подается на фотоусилитель Ф116/1 и после усиления на самописец. Используя шунтирующий магазин сопротивлений 2, можно менять чувствительность измерительной схемы на несколько порядков. Общий коэффициент усиления может быть доведен до $(1-2) \cdot 10^4$. Поскольку при изготовлении батарей термопар и диатермических оболочек трудно добиться их одинаковой чувствительности, в измерительной схеме предусмотрена возможность шунтирования более чувствительной ячейки шунтом 3, а также смещения экспериментального нуля с помощью реостата 4.

Калибровку калориметра проводят по джоулеву теплу, выделяемому в калибровочном нагревателе. В экспериментах удавалось уверенно отличать сигнал от шумов при скорости тепловыделения $\sim 10^{-6}$ кал/с. Инерционность калориметра при 80–300 К составляет 60–80 с, в гелиевом диапазоне температур она уменьшается. Описанная установка оказалась весьма удобной для серийных измерений скоростей полимеризации как в поле γ -излучения ^{60}Co , так и вне его. При этом чувствительность уста-

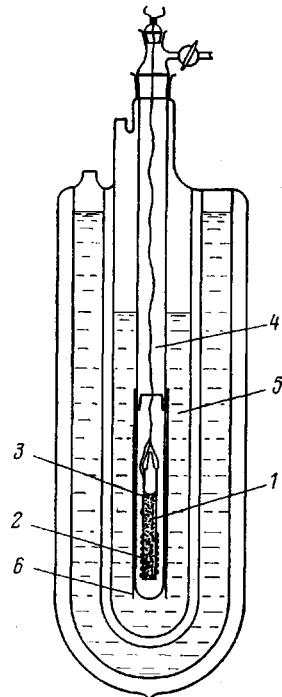


Рис. 3. Схема диатермического калориметра малой инерционности и гелиевого криостата

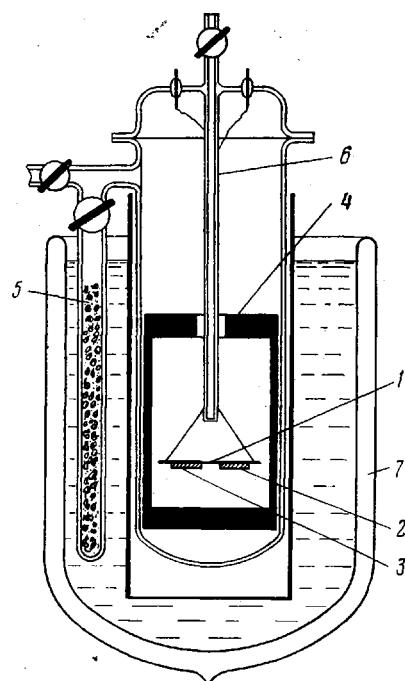


Рис. 4. Схема пленочного адиабатического калориметра

новки позволяла проводить кинетические измерения на глубинах превращения всего 0,1–0,2 %.

Для измерения характеристических времен быстрых полимеризационных процессов в температурном диапазоне 5–40 К описанный выше калориметр был модифицирован и дифференциальная схема его не использовалась. Тело такого малоинерционного калориметра представляло собой тонкостенный металлический капилляр 1 (рис. 3), в котором помещается исследуемый мономер. На наружную поверхность капилляра намотан калибровочный нагреватель 2 и приклеена термопара Cu – Au – Fe 3, регистрирующая перепад температур на диатермической оболочке, т. е. между телом калориметра 1 и медным экраном 6. Калориметр располагается в стеклянной вакуумной рубашке 4, окруженной медным экраном. Вся сборка помещается в гелиевую ванну стеклянного криостата 5. Специально сконструированный портативный гелиевый криостат позволяет легко размещать установку в различных точках камеры источника γ -излучения. Инерционность этой установки 1–3 с.

Квазиадиабатический калориметр. Еще меньшей инерционности удалось достичь, используя пленочный калориметр, работающий в квазиадиабатическом режиме (рис. 4). Калориметр представляет собой алюминиевый диск 1, к которому приклеены термометр сопротивления 2 и калибр-

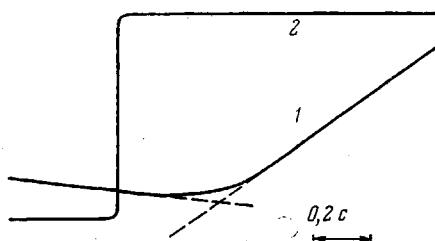


Рис. 5. Осциллограмма калибровки калориметра:

1 — запись сигнала калориметра, 2 — характер изменения тока через калибровочный нагреватель

ристическое время ~ 1 с. Поэтому регистрацию проводят с помощью шлейфного осциллографа. На этом приборе одновременно регистрируют импульс калибровочного тока и отклик калориметра. На рис. 5 представлена осциллограмма калибровки пленочного калориметра. Видно, что скорость тепловыделения в калориметре становится постоянной лишь через $t=0,4-0,5$ с. Следовательно, инерционность калориметра $\tau_{\text{e}} \approx 0,2$ с. Весьма малая инерционность этой установки позволяет использовать ее для исследования нестационарной кинетики.

Оригинальная калориметрическая установка, работающая в адиабатическом режиме, описана в работе [15]. Она представляет собой пленочный калориметр, объединенный конструктивно с источником низковольтных электронов, который используется для инициирования полимеризации. Адиабатические калориметры применяются также для исследования низкотемпературной твердофазной полимеризации [16] и полимеризации в адсорбированном состоянии [17-20].

Типы измерений

Как уже отмечалось, калориметрия — весьма перспективный метод исследования механизма полимеризации в твердых и вязких средах. Ниже будут рассмотрены различные аспекты применения ее в исследовании кинетики и механизма полимеризации, особенно при низких температурах.

Анализ фазовых превращений. Как известно, большинство органических соединений, в том числе и мономеры, претерпевают в твердом состоянии более или менее сложные полиморфные превращения. Кроме того, возможно образование стекла. Полиморфные модификации вещества, как правило, легко переохлаждаются, т. е. переходят в область температур, где они являются метастабильными. Именно поэтому скорость охлаждения образца является определяющей для фазового состава твердого мономера. Естественно, что интерпретация кинетики полимеризации на фоне более или менее сложной картины фазовых превращений существенно осложняется. Действительно, при различных фазовых превращениях в твердой матрице могут существенно меняться концентрации активных центров; более того, кинетические константы полимеризации, как правило, различны в разных полиморфных модификациях. Вообще получение чистого «по фазе» образца твердого мономера, т. е. содержащего только одну стабильную для данной температуры полиморфную модификацию, для кинетических исследований в твердой фазе так же важно, как и очистка мономера от ингибиторов и примесей при исследовании жидкофазной полимеризации.

Кристаллы. При исследовании твердофазной полимеризации кристаллических мономеров исследователи часто сталкиваются со сложной картиной фазовых превращений в твердой матрице. Применение диатермиче-

вочный нагреватель 3. На тонких подводящих проводах этот диск подвешивается в медном тепловом экране 4. Вся сборка помещается в стеклянную вакуумную рубашку, снабженную угольным адсорбционным насосом 5. Исследуемое вещество (толщина слоя 0,1-0,5 мм) из газовой фазы намораживают на диск калориметра через обогреваемый капилляр 6.

Для регистрации сигнала калориметра в этой малоинерционной установке уже нельзя применять усилители Ф-116 и ЭПП-09, так как эти приборы имеют собственное характеристическое время ~ 1 с. Поэтому регистрацию проводят с помощью шлейфного осциллографа. На этом приборе одновременно регистрируют импульс калибровочного тока и отклик калориметра. На рис. 5 представлена осциллограмма калибровки пленочного калориметра. Видно, что скорость тепловыделения в калориметре становится постоянной лишь через $t=0,4-0,5$ с. Следовательно, инерционность калориметра $\tau_{\text{e}} \approx 0,2$ с. Весьма малая инерционность этой установки позволяет использовать ее для исследования нестационарной кинетики.

Типы измерений

Как уже отмечалось, калориметрия — весьма перспективный метод исследования механизма полимеризации в твердых и вязких средах. Ниже будут рассмотрены различные аспекты применения ее в исследовании кинетики и механизма полимеризации, особенно при низких температурах.

Анализ фазовых превращений. Как известно, большинство органических соединений, в том числе и мономеры, претерпевают в твердом состоянии более или менее сложные полиморфные превращения. Кроме того, возможно образование стекла. Полиморфные модификации вещества, как правило, легко переохлаждаются, т. е. переходят в область температур, где они являются метастабильными. Именно поэтому скорость охлаждения образца является определяющей для фазового состава твердого мономера. Естественно, что интерпретация кинетики полимеризации на фоне более или менее сложной картины фазовых превращений существенно осложняется. Действительно, при различных фазовых превращениях в твердой матрице могут существенно меняться концентрации активных центров; более того, кинетические константы полимеризации, как правило, различны в разных полиморфных модификациях. Вообще получение чистого «по фазе» образца твердого мономера, т. е. содержащего только одну стабильную для данной температуры полиморфную модификацию, для кинетических исследований в твердой фазе так же важно, как и очистка мономера от ингибиторов и примесей при исследовании жидкофазной полимеризации.

Кристаллы. При исследовании твердофазной полимеризации кристаллических мономеров исследователи часто сталкиваются со сложной картиной фазовых превращений в твердой матрице. Применение диатермиче-

ского калориметра позволяет не только проанализировать всю картину полиморфных превращений (тип превращения, температурные области и теплоты переходов), но и отработать режимы получения чистого «по фазе» образца мономера. Примером такого типа измерений является анализ картины полиморфных превращений в твердом акрилонитриле (АН) [21]. В зависимости от характера приготовления образцов твердого АН наблюдаются следующие варианты полиморфных превращений (рис. 6).

1. В случае медленного ($\leq 0,3$ град/мин) охлаждения удается получить твердый АН в виде термодинамически устойчивой при низких температурах фазы II, и тогда при разогреве от 77 К имеют место лишь два пере-

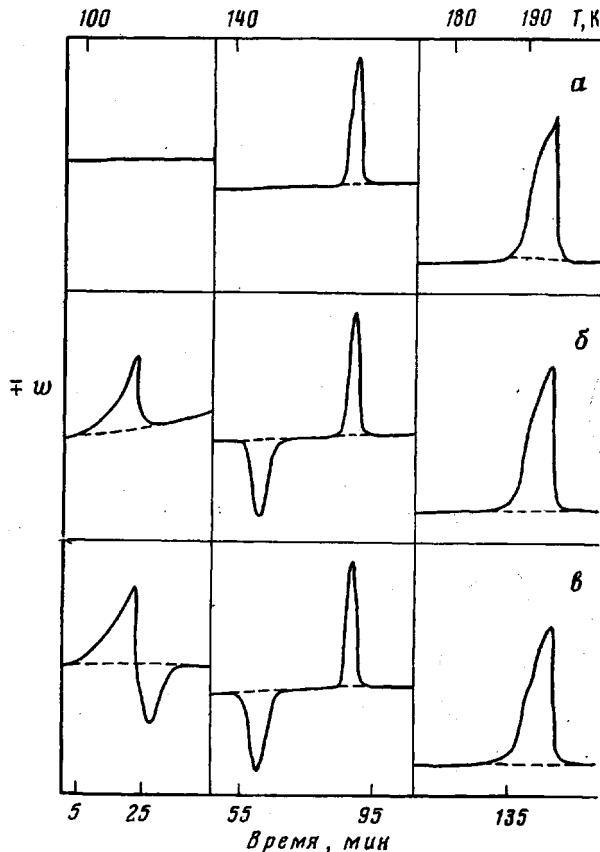


Рис. 6. Полиморфные превращения в твердом акрилонитриле. Пояснения в тексте

хода: обратимый переход первого рода из фазы II в фазу I при 164 К и плавление при 189 К (рис. 6, а).

2. При промежуточных скоростях охлаждения АН (~ 3 град/мин) разогрев от 77 К сопровождается следующими переходами: переход второго рода из фазы III в фазу I при 114 К, необратимый экзотермический переход (метастабильный) I-II в интервале 140–150 К, переход первого рода II-I при 164 К и плавление (рис. 6, б).

3. В случае очень быстрого охлаждения (>50 град/мин) к указанным выше четырем переходам при разогреве добавляется еще экзотермический необратимый переход — кристаллизация стекла в интервале 114–120 К (рис. 6, в).

Подобный калориметрический анализ полиморфных превращений дает возможность отработать методику приготовления образцов, не содержащих примесей каких-либо метастабильных состояний. Вообще проверка нали-

чия или отсутствия фазовых превращений в кристаллическом мономере перед проведением исследований его твердофазной полимеризации является необходимым элементом грамотной интерпретации кинетических данных. Калориметрический анализ фазового состояния твердых мономеров был проведен при исследовании твердофазной полимеризации метакрилонитрила [22], акриловой кислоты [23], формальдегида [24], ацетальдегида [25], глиоксала [26], недокиси углерода [27], N-фенилмальимида [28], ацетона [29], тетрафторэтилена [30], гликолида [12], органоциклоисилоксанов [8] и др.

Кристаллические комплексы. Известно, что различные мономеры могут образовывать соединения-включения с мочевиной, тиомочевиной деоксихолевой кислотой, монтморилонитом и др. Радиолиз таких

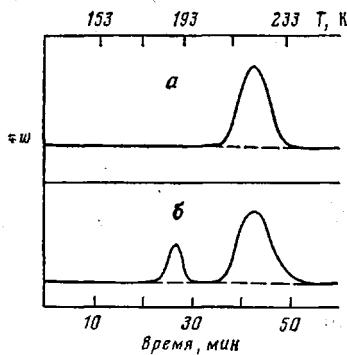


Рис. 7

Рис. 7. Калориметрические кривые размораживания [31]: АН+мочевина после выдерживания при -78° в течение недели (а), 3 часа (б)

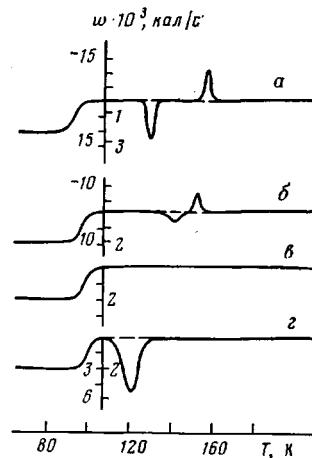


Рис. 8

Рис. 8. Калориметрические кривые размораживания:
а — чистый этанол, б — 10%-ный, в — 17%-ный раствор АК в этаноле, г — тот же раствор, но облученный при 77° К дозой 2 Мрад

соединений приводит к весьма эффективной полимеризации включенного в комплекс мономера с образованием стереорегулярных полимеров.

Калориметрический анализ — удобный метод определения состава образующихся комплексов, изучения кинетики их образования и температурных пределов их устойчивости. Типичным примером такого анализа может быть анализ образования канального комплекса АН и мочевины [31]. Выдерживание смеси АН и мочевины (мольное соотношение 1:4,4) при -78° в течение недели приводит к полному вхождению АН в комплекс, и на термограмме размораживания такого образца отсутствует теплопоглощение при -83° , связанное с плавлением АН, но появляется эндотермический пик при -48° , отвечающий разложению образовавшегося комплекса (рис. 7, а). Следовательно, для образования комплекса в такой системе необходимо проведение реакции при температурах ниже -48° . Однако если выдерживать систему при -78° только 3 часа, то весь АН не успеет войти в комплекс и на калориметрической кривой размораживания наблюдается плавление не вошедшего в комплекс АН при -83° (рис. 7, б).

Применение калориметра в анализа такого типа позволило количественно охарактеризовать динамику образования комплекса и теплоту его разложения [32]. Подобный калориметрический анализ был с успехом применен при исследовании канального комплекса 1,3-бутадиена с мочевиной [33], 2,3-дихлорбутадиена с деоксихолевой кислотой [34] и ряда двухкомпонентных систем [35].

Стеклообразное состояние. С понижением температуры структура ближнего порядка в низкомолекулярной жидкости или в полимере непрерывно изменяется со скоростью, зависящей от времени релаксации системы. Скорость такой перегруппировки уменьшается с понижением температуры и при некоторой температуре, называемой температурой стеклования T_c , структура жидкости и полимера фиксируется и вещество переходит в стеклообразное состояние. На большом числе примеров было показано, что полимеризация виниловых мономеров резко ускоряется при расстекловывании матрицы [36–38].

Для выяснения кинетических особенностей полимеризации в таких системах была с успехом применена калориметрическая методика. Так как большинство исследованных систем представляет собой раствор мономера в низкомолекулярной или полимерной матрице, то перед исследованием кинетики полимеризации необходим калориметрический анализ системы, поскольку области стеклования и кристаллизации существенным образом зависят не только от состава, но и от скоростей размораживания и замораживания системы. Типичным примером такого рода исследований является калориметрический анализ раствора акриловой кислоты (АК) в этаноле. На рис. 8 видно, что при размораживании быстро охлажденных (100 град/мин) растворов АК в этаноле калориметр фиксирует характерное изменение теплоемкости («ступеньку»), связанное с переходом системы из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость. При дальнейшем повышении температуры для чистого этанола и слабых растворов АК переохлажденная жидкость кристаллизуется и на калориметрической кривой наблюдается соответствующее тепловыделение (рис. 8, а, б). При более высоких температурах закристаллизованная система плавится (эндотермический пик).

По мере увеличения концентрации АК кристаллизация переохлажденного раствора все более затрудняется и при 17%-ном содержании АК в этаноле раствор вообще не кристаллизуется (рис. 8, в). Естественно, что все дальнейшие калориметрические измерения кинетики проводили именно для этой наиболее простой системы.

Таким образом, калориметрический анализ в этом случае дает возможность выбрать интервал концентраций, при которых мономер, застеклевываясь в матрице, не выделяется в отдельную фазу. Подобный анализ широко используется для выбора оптимальных систем и был проведен как для низкомолекулярных матриц [39–43], так и для мономеров, застеклованных в полимере [44–46].

Кинетика постполимеризации. Режим постполимеризации является весьма удобным для исследования механизма процесса, так как в этом режиме удается разделить стадии образования первичных активных центров (низкотемпературный радиолиз или введение инициатора при низких температурах) и стадию роста полимерных цепей. Большое преимущество калориметрии в этих исследованиях — информация о кинетике процесса непосредственно в момент его протекания. Отметим сразу одну из методических трудностей этих измерений. Выделение более или менее значительного тепла при полимеризации (в зависимости от геометрии образца, количества активных центров и скорости разогрева) может привести к саморазогреву образца (тепловому взрыву), устранение которого необходимо, ибо он может существенно исказить результаты кинетических измерений. Явление саморазогрева подробно рассматривалось на ряде примеров твердофазной полимеризации [23, 25, 47].

Постполимеризация в кристалле. Типичной иллюстрацией того, какая кинетическая информация может быть получена при калориметрических исследованиях твердофазной постполимеризации, является исследование полимеризации кристаллической акриловой кислоты [23], которую подвергали радиолизу при 77 К для создания активных центров. Тепловыделение за счет постполимеризации АК регистрируется

ири разогреве в широком температурном интервале и тем раньше, чем больше доза предварительного облучения. На рис. 9 представлены начальные участки калориметрических кривых размораживания АК, облученной при 77 К разными дозами (глубина превращения не превышает 5–6%).

Все экспериментальные кривые рис. 9, а хорошо спрямляются в аррениусовских координатах $\lg w - 1/T$ (рис. 9, б). Энергия активации процесса $11 \pm 1,5$ ккал/моль.

Представление о начальной концентрации активных центров $[A]_0$, инициирующих и ведущих цепь, создается по начальной скорости реакции w_0 в условиях, когда можно пренебречь процессами обрыва. Поскольку $w_0 \sim [A]_0$, то рассекая семейство кривых $w = f(T)$ на рис. 9, б при какой-либо температуре, можно получить зависимость концентрации активных

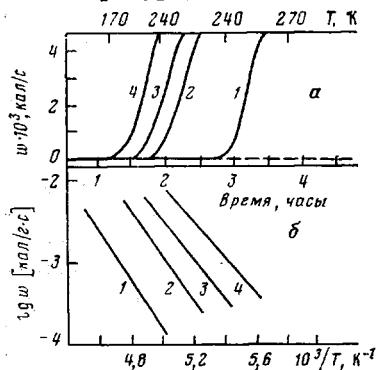


Рис. 9

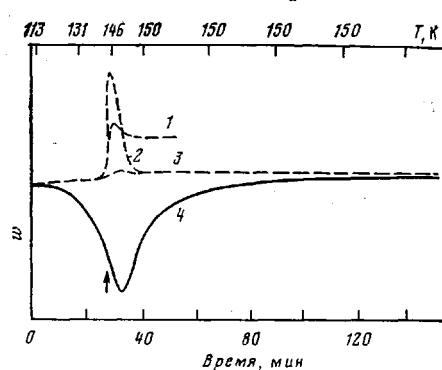


Рис. 10

Рис. 9. Начальные участки калориметрических кривых размораживания облученной акриловой кислоты (а) и трансформация кривых в координатах $\lg w - 1/T$ (б). Доза предварительного облучения при 77 К 1 (1), 5 (2), 50 (3) и 100 Мрад (4)

Рис. 10. Калориметрическое исследование кинетики постполимеризации АН при постоянной температуре 150 К:

1—3 — предварительные эксперименты с необлученным образцом, 4 — изменение скорости полимеризации в облученном образце. Стрелка отмечена момент включения термостатирующего устройства

центров от дозы облучения в относительных единицах. Характер этой зависимости позволил предположить, что центры имеют радикальную природу. Абсолютная концентрация активных центров, ведущих полимерную цепь, была определена с помощью метода ЭПР. Совокупность полученных кинетических данных позволяет оценить константу скорости роста полимерной цепи при постполимеризации кристаллической АК ($k_p \approx 6 \cdot 10^{-12} \exp \{-(11000 \pm 1500)/RT\}$ см³/с).

С использованием описанных выше калориметрических измерений были определены константы роста цепи при постполимеризации твердых АН [48], метакрилонитрила [22], N-фенилмальимида [49] и ацетальдегида [50].

При применении калориметрической методики для исследования кинетики постполимеризации в изотермическом режиме возникают дополнительные требования к эксперименту. При изменении скорости разогрева калориметра (переход от разогрева к термостатированию) в случае неидентичных по чувствительности и теплоемкости калориметрических ячеек возникает паразитный сигнал. Чтобы избавиться от него, чувствительность ячеек выравнивается посредством шунтирования сигнала эталонной ячейки, а теплоемкость и инерционность их — подбором навески вещества в этой же ячейке. При исследовании изотермической постполимеризации твердого АН в ячейку сравнения помещали соответствующую навеску необлученного АН [48]. На рис. 10 демонстрируется появление

паразитного сигнала при плохом выравнивании чувствительности и теплоемкости (кривая 1) и инерционности (кривая 2). Кривая 3 – это реальная экспериментальная кривая в случае практически равных чувствительностей, инерционностей и теплоемкостей обеих калориметрических ячеек. В этом случае при переходе к режиму термостатирования паразитный сигнал практически отсутствует. В рабочем эксперименте с облученным АН при разогреве калориметра наблюдается тепловыделение, скорость которого возрастает с повышением температуры. После включения термостатирующего устройства еще некоторое время продолжается увеличение скорости тепловыделения, связанное с инерционностью калориметра. Затем наблюдается спад скорости тепловыделения (кривая 4). Данная картина отражает истинный вид временной зависимости скорости постполимеризации.

Этот процесс изотермической остановки полимеризации оказался типичным для твердых и вязких сред и получил название «застывание» полимерных цепей. Он не связан с гибелю активных центров – при последующем нагревании постполимеризация возобновляется (рис. 10), растущая цепь «оживает». Не останавливаясь здесь на механизме и физической природе явления оживания и застывания, отметим, что калориметрическая методика и в этом случае позволяет получить количественные характеристики процесса. Так, в случае постполимеризации АН удалось описать кинетику «застывания» двумя характеристическими временами: $\tau_1=1000$ и $\tau_2=2000$ с.

Постполимеризация при расстекловывании матрицы. Высокие скорости полимеризации виниловых мономеров были отмечены при постполимеризации в стеклообразных растворах, подвергнутых низкотемпературному радиолизу. Итоги многочисленных работ, посвященных исследованию этого интересного процесса, подведены в обзора [36–38]. Существенный прогресс в этих исследованиях связан с применением калориметрической техники. Типичную кинетическую информацию, которую можно получить с помощью калориметрии, рассмотрим на примере постполимеризации акриловой кислоты при расстекловывании ее радиолизованных спиртовых растворов [40]. Как было отмечено выше, 17%-ный раствор акриловой кислоты в этаноле при замораживании полностью переходит в стеклообразное состояние, а при размораживании наблюдается расстекловывание и переохлажденная жидкость переходит в термодинамически стабильную без стадии кристаллизации (рис. 8, в).

При размораживании таких радиолизованных стеклообразных растворов после ступеньки расстекловывания ($T_c \approx 102$ К) наблюдается интенсивное тепловыделение, связанное с постполимеризацией (рис. 8). При этом общий выход полимера достигает 80%. Методом ЭПР было показано, что вблизи области расстекловывания часть мономерных радикалов переходит в растущие макрорадикалы. При дальнейшем разогреве в области 110–120 К, когда интенсивно протекает полимеризация акриловой кислоты, концентрация растущих макрорадикалов остается постоянной. Отсюда следует весьма важный вывод: полимеризация в таких условиях протекает практически без обрыва (подробнее см. в работе [51]).

Данные об абсолютной величине скорости постполимеризации при расстекловывании и ее температурной зависимости были получены при обработке серии калориметрических кривых, аналогичных представленной на рис. 8, г, и измерении абсолютной концентрации растущих полимерных цепей методом ЭПР. В результате такого исследования (подробнее см. в работе [52]) удалось оценить величину константы скорости роста цепи для температурного интервала 110–123 К ($k_p \approx 5 \cdot 10^{-3} \times \exp \{-10700/RT\}$ см³/с), сопоставление которой с константой скорости роста цепи в кристаллической акриловой кислоте наглядно демонстрирует решающую роль матрицы и межмолекулярных взаимодействий при полимеризации в твердых и вязких средах. Однако при сравнении констант

следует иметь в виду, что аррениусовские параметры константы скорости роста для раствора акриловой кислоты в спирте сильно завышены и изменяются с увеличением дозы облучения, что свидетельствует о кооперативности процесса (компенсационный эффект [53]) и влиянии окружающей матрицы.

Аналогичные калориметрические измерения были проведены при исследовании постполимеризации в других стеклющихся матрицах [39, 41, 54], сравнении скоростей полимеризации акриловых и метакриловых производных [55], прививочной полимеризации при расстекловывании полимерной матрицы [30, 44–46], сополимеризации с сернистым ангидридом [56] и отверждении олигомеров [43].

Кинетика полимеризации. Как уже отмечалось выше, калориметрическая методика является весьма удобным методом исследования кинетики

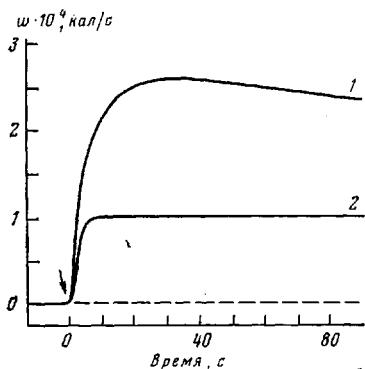


Рис. 11. Полимеризация твердого формальдегида:

1 — изменение скорости тепловыделения в начальный период облучения, 2 — аналогичный эксперимент с полимером. Навеска мономера 0,25 г, мощность дозы 45 рад/с, температура 5 К. Стрелкой указан момент начала облучения

твердофазных реакций непосредственно в момент их протекания без разрушения матрицы. Калориметрическая методика в ряде случаев позволяет измерять величины элементарных констант роста и обрыва цепи и изучать их температурную зависимость. Однако необходимость исследования нестационарной кинетики накладывает жесткие ограничения на временное разрешение установки. Рассмотрим особенности измерений этого типа на примере исследования твердофазной полимеризации формальдегида [57–63].

Для определения констант элементарных актов полимеризации формальдегида в поле γ -излучения в температурном интервале 5–140 К необходимо было измерить время развития цепи, т. е. исследовать кинетику нарастания скорости полимеризации при включении ионизирующего излучения. Для таких измерений в диапазоне 78–100 К использовали описанный выше пленочный квазиадиабатический калориметр с инерционностью $\sim 0,3$ с. С помощью этой установки была изучена кинетика нарастания скорости после включения инициирующего излучения и получено характеристическое время развития полимерной цепи $\tau \approx 3$ с.

Для аналогичных измерений в диапазоне гелиевых температур использовали также описанный выше малоинерционный диатермический калориметр. Из рис. 11 видно, что после включения γ -излучения скорость тепловыделения довольно быстро возрастает от нуля до некоторого значения (кривая 1). На этом же рисунке представлен аналогичный эксперимент, но с полиформальдегидом (кривая 2). В этом случае происходит лишь нагрев всего калориметра γ -излучением, причем весь полимерный блок нагревается равномерно. Видно что в этом случае характеристическое время составляет всего 1–2 с. То же самое характеристическое время калориметра было получено и в калибровочных экспериментах. Аппроксимируя кинетику нарастания скорости полимеризации после включения γ -излучения зависимостью $w = w_{\text{ср}}(1 - e^{-t/\tau})$, определяли характеристическое время процесса τ , т. е. среднее время развития цепи в формальдегиде. Оказалось, что при 5 К оно составляет ~ 10 с. Теперь по этой величине

можно оценить среднее время приращения одного звена полимерной цепи τ_0 . Легко показать, что $\tau_0 \approx \tau/G(-M)$, где $G(-M)$ — радиационный выход полимеризации, который определяется по величине начальной скорости тепловыделения в эксперименте, представленном на рис. 11. Была проведена серия таких экспериментов при различных температурах в интервале 5–80 К и определена температурная зависимость τ_0 , представленная на рис. 12. Именно на основании этой зависимости с характерным выходом τ_0 на плато при очень низких температурах 5–10 К был впервые установлен низкотемпературный предел скорости химической реакции [64].

В отличие от формальдегида его ближайший аналог ацетальдегид в изотермических условиях полимеризуется с автоускорением. Типичная

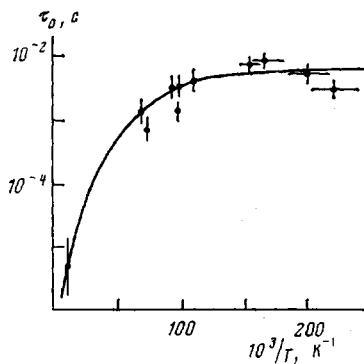


Рис. 12

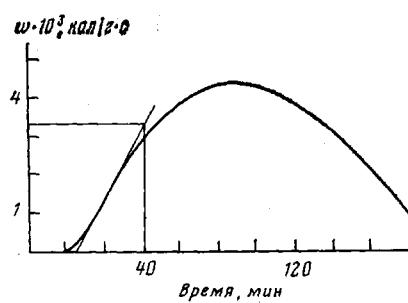


Рис. 13

Рис. 12. Зависимость времени присоединения одного мономерного звена при полимеризации твердого формальдегида от температуры

Рис. 13. Изменение скорости полимеризации твердого ацетальдегида во времени. Мощность дозы 60 рад/с, температура 136 К

зависимость скорости полимеризации (скорости тепловыделения) твердого ацетальдегида в поле γ -излучения представлена на рис. 13 [25].

Чтобы избежать автоускорения, вызванного саморазогревом мономерного блока за счет выделяющейся теплоты полимеризации, в этих экспериментах обеспечивались необходимые условия теплоотвода (снижение скорости инициирования и применение тонких слоев), так что реакция протекала в изотермическом режиме. Естественно связать наблюдающееся автоускорение с накоплением активных центров в ходе радиолиза. Простая кинетическая схема, предложенная в работе [25], в начальный период времени, когда можно пренебречь выработкой мономера, дает линейное возрастание скорости во времени. Это и наблюдается в эксперименте (рис. 13). Из серии опытов, подобных представленному на рис. 13, но проведенных при разных температурах, была получена температурная зависимость константы роста полимерной цепи в твердом ацетальдегиде ($k_p \approx 5 \cdot 10^{-4} \exp \{-11000/RT\} \text{ см}^3/\text{с}$).

Таким образом, калориметрический метод оказался весьма удобным для определения констант роста и обрыва даже в таких экспериментально сложных случаях, как низкотемпературная полимеризация твердых мономеров. Калориметрическую методику с успехом применяли для определения констант роста и обрыва цепи также и для жидкофазной полимеризации [65–69].

Заключение

Надежность измерений, большой объем информации, возможность проведения их в любом температурном диапазоне, отсутствие специальных требований к исследуемой системе делают калориметрическую методику одним из наиболее удобных способов исследования механизма полимеризации в твердых и вязких средах. Проведение подробного фазового анализа многокомпонентных систем наряду с основными кинетическими измерениями существенно повышает ценность калориметрической методики. Наконец следует подчеркнуть тот факт, что калориметрическая методика дает чрезвычайно большой выигрыш во времени по сравнению с другими методиками, например гравиметрией. Кроме того, в последнее время ясно наметилась тенденция к снижению стоимости калориметрической аппаратуры и повышению ее надежности. Все эти факты позволяют считать калориметрический метод исследования кинетики полимеризационных процессов одним из самых прогрессивных.

Отделение Института
химической физики АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, МГУ, 1954.
2. Э. Кальве, А. Прат, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1963.
3. У. Уэйбландт, Термические методы анализа, «Мир», 1978.
4. В. В. Александров, В. Г. Морозов, С. С. Хлевной, Ж. прикл. механики и техн. физики, 1969, № 5, 149.
5. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Высокомолек. соед., 8, 395, 1966.
6. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, В. Ф. Алексеев, Высокомолек. соед., A11, 1181, 1969.
7. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский, А. А. Жданов, Б. Г. Завин, В. С. Свистунов, Высокомолек. соед., 15Б, 837, 1973.
8. К. А. Андрианов, Ю. К. Годовский, В. С. Свистунов, В. С. Панков, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 234, 1326, 1977.
9. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Л. Я. Мартыненко, Высокомолек. соед., A9, 1640, 1967.
10. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, В. Я. Литагов, Ю. В. Коршак, В. М. Кутейников, Высокомолек. соед., A18, 2444, 1976.
11. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Высокомолек. соед., B18, 416, 1976.
12. Б. В. Лебедев, А. А. Евстратов, Е. Г. Кипарисова, В. И. Белов, Высокомолек. соед., A20, 29, 1978.
13. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. Б. Рапопорт, Докл. АН СССР, 161, 1368, 1965.
14. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 3, 460, 1969.
15. Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе, Химия высоких энергий, 2, 54, 1968.
16. A. Dworkin, Theses, Paris, 1968.
17. Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев, Высокомолек. соед., A16, 2020, 1974.
18. Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев, Высокомолек. соед., A17, 807, 1975.
19. Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев, Высокомолек. соед., B17, 67, 1975.
20. Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе, Докл. АН СССР, 236, 1148, 1977.
21. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 3, 460, 1969.
22. Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, Высокомолек. соед., A16, 1536, 1974.
23. А. И. Большаков, А. Н. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Высокомолек. соед., A15, 470, 1973.
24. Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Высокомолек. соед., A14, 2115, 1972.
25. D. P. Kiryukhin, I. M. Barkalov, V. I. Goldansky, Europ. Polymer J., 10, 309, 1974.
26. Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. П. Рощупкин, Высокомолек. соед., (в печати).
27. Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Высокомолек. соед., A18, 759, 1976.
28. И. И. Микуниова, А. М. Каплан, А. И. Михайлов, В. С. Иванов, И. М. Баркалов, Высокомолек. соед., A15, 977, 1973.
29. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 222, 633, 1975.
30. М. Р. Майдинов, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 236, 924, 1977.

31. *M. Kawasaki, T. Maekawa, K. Hayashi, S. Okamura*, J. Macromolec. Chem., 1, 489, 1966.
32. *S. Polgar, A. M. Kaplan, L. Kiss, I. M. Barkalov*, Proc. III Tihany Symposium, Budapest, 1971.
33. *Y. Chatani, S. Kuwata*, Macromolecules, 8, 12, 1975.
34. *M. Miyata, K. Takemoto*, Angew. Macromolek. Chemie, 55, 191, 1976.
35. *M. Kawasaki, T. Mackawa, K. Hayashi, S. Okamura*, J. Macromolec. Chem., 1, 507, 1966.
36. *A. Chapiro*, Chimia, 21, 454, 1967.
37. *A. Chapiro, A. M. Bonamour, L. Perec*, Advances Chem. ser., 1968, № 82, 513.
38. *И. М. Баркалов*, Успехи химии, 49, № 5, 1980.
39. *Г. С. Георгиев, А. М. Каплан, В. П. Зубов, В. Б. Голубев, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., А14, 477, 1972.
40. *А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский*, Докл. АН СССР, 205, 379, 1972.
41. *А. М. Каплан, И. Л. Стояченко, В. Б. Голубев, В. И. Гольданский*, Высокомолек. соед., В17, 259, 1975.
42. *И. Л. Стояченко, Е. И. Шильярова, А. М. Каплан, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., А18, 1420, 1976.
43. *И. М. Баркалов, А. А. Брикенштейн, В. И. Гольданский, Д. П. Кирюхин, В. М. Мунихес, А. А. Радугина*, Докл. АН СССР, 231, 641, 1976.
44. *И. П. Ким, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский*, Докл. АН СССР, 193, 855, 1970.
45. *T. J. Nevel'skaja, I. P. Kim, I. M. Barkalov*, J. Macromolec. Sci., A11, 210, 1977.
46. *М. Р. Майдиков, Д. П. Кирюхин, М. К. Асамов, И. М. Баркалов*, Высокомолек. соед., А20, 360, 1978.
47. *И. И. Мигунова, Н. М. Жарова, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. С. Иванов*, Высокомолек. соед., В17, 376, 1975.
48. *А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский*, Докл. АН СССР, 190, 1387, 1970.
49. *А. И. Михайлов, И. И. Мигунова, В. С. Иванов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский*, Высокомолек. соед., А18, 1226, 1976.
50. *Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов*, Высокомолек. соед., А21, 1021, 1979.
51. *А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов*, Теорет. и эксперим. химия, 9, 831, 1973.
52. *А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Михайлов, И. М. Баркалов*, Высокомолек. соед., В18, 906, 1976.
53. *Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский*, Кинетика и катализ, 1, 496, 1960.
54. *М. Я. Крейндель, Л. И. Андреева, А. М. Каплан, В. Б. Голубев, М. Н. Мастеров, В. П. Зубов, П. С. Полак, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., А18, 2233, 1976.
55. *А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов*, Высокомолек. соед., В18, 781, 1976.
56. *И. Л. Стояченко, Е. И. Шильярова, А. М. Каплан, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., А18, 1420, 1976.
57. *Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский*, Высокомолек. соед., В12, 431, 1970.
58. *Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский*, Докл. АН СССР, 199, 857, 1971.
59. *Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский*, Докл. АН СССР, 206, 647, 1972.
60. *В. И. Гольданский, М. Д. Франк-Каменецкий, И. М. Баркалов*, Докл. АН СССР, 211, 133, 1973; Science, 182, 1344, 1973.
61. *Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский*, Докл. АН СССР, 211, 632, 1973.
62. *В. И. Гольданский, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов*, Химия высоких энергий, 8, 279, 1974.
63. *Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский*, Высокомолек. соед., В16, 565, 1974.
64. *В. И. Гольданский*, Успехи химии, 44, 2121, 1975.
65. *L. Busulini, P. Cescon, S. Lora, G. Palma*, Internat. J. Appl. Radiation Isotops, 19, 657, 1968.
66. *G. Palma, L. Busulini, S. Lora*, Europ. Polymer J., 6, 453, 1970.
67. *L. Busulini, S. Lora, G. Palma, G. Lunendon*, Europ. Polymer J., 8, 465, 1972.
68. *S. Lora, G. Palma, L. Busulini, B. Castilletti*, Europ. Polymer J., 10, 1223, 1974.
69. *L. Busulini, S. Lora, P. Bordin*, Europ. Polymer J., 12, 521, 1976.

**THE STUDY OF POLYMERIZATION IN SOLID AND VISCOSUS
MEDIA USING CALORIMETRY METHOD**

Barkalov I. M., Kiryukhin D. P.

Summary

Recent successes in study of polymerization mechanism in solid and viscous media are related to an employment of calorimetry technique that allows to carry on quantitative kinetic measurements within wide range of temperature immediately at the moment of the process which is going on, that is not after its termination and after a degradation of surrounding matrix. The following problems have been considered in this survey: 1) specific features of calorimetry measurements during kinetic investigations, 2) technical features of calorimeters for study of polymerization in crystalline and glass-like matrices, 3) an analysis of phase transformations in polymerizable matrices, 4) determination of constants of elementary polymerization steps in solid and viscous media.
