

УДК 541(64+15):546.262.1-31

## ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕДОКИСИ УГЛЕРОДА

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

Радиационную полимеризацию жидкой и твердой  $C_3O_2$  не удалось наблюдать с измеримыми скоростями. Это означает, что радиационный выход полимеризации не превышает  $G < 100$  молекул/100 эв поглощенной энергии. При разогреве облученной при  $77^{\circ}\text{K}$   $\gamma$ -лучами  $C_3O_2$  в интервале  $180\text{--}260^{\circ}\text{K}$  полимеризация протекает с относительно малыми скоростями. При дальнейшем нагревании скорость полимеризации резко возрастает, достигает максимума и затем спадает из-за выработки мономера (выход полимера 80–100%). Скорость пост-полимеризации  $C_3O_2$  при постоянной температуре ( $297 \pm 1^{\circ}\text{K}$ ) увеличивается во времени, и процесс протекает с автоускорением. Активные центры полимеризации, запасенные при низкотемпературном радиолизе, сохраняются не только в твердой, но и в жидкой  $C_3O_2$ . Предполагается, что аномально высокая стабильность активных центров связана с созданием пространственных затруднений, препятствующих обрыву цепи, и что автоускорение изотермической жидкофазной полимеризации  $C_3O_2$  в отсутствие непрерывного инициирования может быть связано с возможностью протекания цепной разветвленной реакции.

Исходя из строения молекулы недокиси углерода  $O=C=C=O$ , можно представить различные пути ее превращения с образованием полимерных продуктов, способных к дальнейшему структурированию. В литературе имеется ряд сообщений о полимеризации  $C_3O_2$  как термически инициированной [1], так и при радиационном [2] и фотоинициировании [3]. Однако во всех этих работах исследователи имели дело со сложным набором параллельно протекающих реакций, что существенно затрудняло понимание механизма полимеризации  $C_3O_2$ . В связи с тем, что с понижением температуры полимеризации набор возможных путей превращения существенно сужается, представлялось целесообразным исследовать низкотемпературную радиационную полимеризацию  $C_3O_2$ .

Недокись углерода получали термическим разложением малоновой кислоты с фосфорным ангидридом [4]. Полученный мономер очищали от  $CO_2$  длительным (15–20 час.) фракционированием при  $143\text{--}148^{\circ}\text{K}$ .

Фазовый анализ твердой  $C_3O_2$  и измерения скорости полимеризации проводили калориметрическим методом [5]. Газообразную  $C_3O_2$  намораживали в стеклянные калориметрические кюветы и запаивали. Вес образца определяли по известному объему и давлению газообразного мономера, а также калориметрически по известной удельной теплоте полимеризации. Интегральный выход полимера после проведения полимеризации определяли взвешиванием, предварительно удалив непрореагировавший мономер в вакууме.

На рис. 1, а представлена калориметрическая кривая размораживания твердой  $C_3O_2$ . В температурной области  $130\text{--}140^{\circ}\text{K}$  на калориметрической кривой наблюдается теплоизлучение ( $1,4 \pm 0,2$  кал/г), связанное, видимо, с наличием фазового перехода в твердом мономере. Недокись углерода плавится при  $160^{\circ}\text{K}$ ; теплота плавления  $C_3O_2$  составляет  $20,3 \pm 1,7$  кал/г. Эта картина фазовых превращений остается неизменной, как для быстро ( $\sim 100$  град/мин), так и медленно ( $\sim 1$  град/мин) замороженных образцов.

Для температурного интервала 160–310° К была измерена теплота полимеризации  $C_3O_2$ , которая составила  $35 \pm 5$  ккал/моль. Эта величина практически совпадает с определенным ранее значением 32,6 ккал/моль [6]. Независимость этой величины от температуры (в указанном интервале)

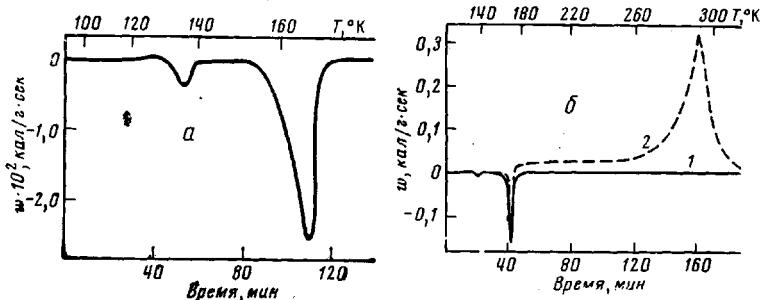


Рис. 1. Калориметрическая кривая размораживания твердой недокиси углерода (a) и необлученного (1) и облученного дозой 20 Мрад (2) образцов (б);  $w$  – скорость тепловыделения

и конверсии позволяет предполагать, что она относится к определенной структуре полимера, сходной с описанной в работе [7].

Калориметрические измерения показали, что в твердой фазе во всем температурном интервале не удается зарегистрировать протекание радиационной полимеризации  $C_3O_2$  с измеримыми выходами. Это означает, что радиационный выход полимеризации твердой  $C_3O_2$  не превышает  $G \leq 100$  молекул/100 эв поглощенной энергии.

При радиолизе жидкой  $C_3O_2$  (интегральная доза  $\sim 0,2$  Мрад) в температурном интервале от  $T_{пл}$  до 273° К также не удалось наблюдать полимеризацию с измеримыми выходами.

Была исследована пост-полимеризация образцов  $C_3O_2$ , облученных различными дозами при 77° К. На рис. 1, б (кривая 2) представлена калориметрическая кривая размораживания таких образцов. Видно, что тепловыделение, обусловленное полимеризацией  $C_3O_2$ , наблюдается, начиная с плавления мономера, и в температурном интервале 180–260° К протекает с малыми скоростями. При дальнейшем нагревании скорость полимеризации резко возрастает, достигает максимума и затем спадает из-за выработки мономера. Разогрев образца  $C_3O_2$  в этих экспериментах проводили до  $\sim 310$ ° К, при этом интегральный выход полимера составлял 80–100%. При снятии калориметрической кривой в аналогичных условиях для необлученного образца  $C_3O_2$  никакого тепловыделения, естественно, не наблюдается (рис. 1, б, кривая 1), и полимер не образуется.

Полимер  $C_3O_2$ , полученный в этих экспериментах, частично растворим в ацетоне, причем с уменьшением дозы предварительного облучения растворимость полимера падает. Так, при дозе предварительного облучения 20 Мрад растворяется 35% исходной навески полимера, а при дозе 1 Мрад лишь 17%. Раствор полимера красный, максимум поглощения отвечает  $\lambda \sim 470$ –480 нм. При стоянии на воздухе происходит дополнительное структурирование полимера и он становится полностью нерастворимым.

Было проведено калориметрическое исследование пост-полимеризации  $C_3O_2$  при постоянной температуре (рис. 2). Измерения проводились при  $297 \pm 1$  К. Видно, что скорость пост-полимеризации  $C_3O_2$  при постоянной температуре увеличивается во времени, и процесс протекает с автоускорением. В течение 1 часа полимеризация в этих условиях протекает полностью ( $\sim 100\%$ ). Эти эксперименты показывают, что при пост-полимеризации  $C_3O_2$  активные центры, запасенные при низкотемпературном радиолизе, сохраняются не только в твердой, но и в жидкой  $C_3O_2$  даже до температур, превышающих температуру кипения  $C_3O_2$  (при номинальном давлении). Следует отметить, что во всех известных случаях пост-полимеризация твердых  $\gamma$ -облученных мономеров после их плавления, как правило, прекращается, так что недоказано углерода представляет собой в этом смысле исключение.

Таким образом, здесь мы сталкиваемся с явлением, аналогичным «живой» полимеризации. К сожалению, нет каких-либо экспериментальных данных о природе активных центров, ведущих полимеризацию  $C_3O_2$ . Можно предполагать, однако, что полимеризацию, как и в газовой фазе [2], ведут ионы  $C_3O_2^+$ . Радикальный характер активных центров маловероятен, поскольку добавки кислорода не влияют на скорость полимеризации. Трудно предполагать, что причиной высокой стабильности инициирующих полимеризацию и ответственных за рост полимерных цепей ионов является сольватация, затрудняющая подход противоиона. Действительно,  $\gamma$ -облучение жидкой  $C_3O_2$  при 273° К не приводит к ее полимеризации с  $G \approx 100$  молекул/100 эв. Наблюдавшаяся же в [2] радиационная полимеризация  $C_3O_2$  протекала при более высоких температурах и с меньшими радиационными выходами. Следовательно, первичные ионы, образующиеся при радиолизе жидкой  $C_3O_2$ , не могут эффективно инициировать полимеризацию.

Можно предполагать, что большое время жизни активных центров при полимеризации  $C_3O_2$  обусловлено следующими причинами. Стабилизированные при твердофазном радиолизе первичные центры вблизи температуры плавления  $C_3O_2$  инициируют полимеризацию, образуя олигомерные активные центры с малой длиной цепи. Образование таких олигомерных активных центров приводит к созданию пространственных затруднений, препятствующих обрыву. Это и приводит к постепенному увеличению времени жизни активных центров, так что даже в жидкой  $C_3O_2$  их концентрация оказывается достаточно высокой для обеспечения эффективной полимеризации. Весьма близкое по сути явление мы наблюдали при пост-полимеризации в области расстекловывания системы акриловая кислота — спирт [8].

Второй особенностью пост-полимеризации  $C_3O_2$  является автоускорение процесса при постоянной температуре (рис. 2). Следует подчеркнуть, что это явление наблюдается для пост-полимеризации, когда число активных центров, заготовленных при предварительном облучении, может только уменьшаться.

Можно было предполагать, что наблюдавшееся автоускорение пост-полимеризации  $C_3O_2$  связано с какими-либо механизмами катализа реакции образующимся полимером, например за счет образования ассоциатов полимер — мономер [9]. Однако более вероятной представляется другая причина, вызывающая автоускорение — увеличение скорости инициирования. Для этого надо предполагать, что в элементарном акте присоединения мономера имеется вероятность разветвления цепной реакции. Не конкретизируя механизма разветвления, отметим, что, учитывая специфику электронной структуры молекулы  $C_3O_2$ , можно предполагать как материальное, так и энергетическое разветвление.

Так или иначе, но вопрос о конкретном механизме автоускорения изотермической жидкофазной полимеризации  $C_3O_2$  отсутствие непрерывного инициирования, остается открытым. Можно надеяться, что проводящиеся

сейчас исследования природы активного центра помогут выяснению причин этого необычного для полимеризации явления.

Авторы выражают благодарность Т. И. Невельской за помощь в синтезе мономера.

Отделение института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
3 II 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Smith, Inorgan. Chem., 2, 829, 1963.
  2. A. R. Blake, K. E. Hodgson, J. Chem. Soc., A, 1966, 533.
  3. R. N. Smith, R. A. Smith, D. A. Yonng, Inorgan. Chem., 5, 145, 1966.
  4. Г. Браузер, Руководство по препаративной неорганической химии, Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 314.
  5. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 3, 460, 1969.
  6. B. D. Kybett, G. K. Johnson, C. K. Barker, J. Phys. Chem., 69, 3603, 1965.
  7. R. N. Smith, D. A. Yonng, E. N. Smith, Inorgan. Chem., 2, 829, 1963.
  8. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 205, 397, 1972.
  9. В. А. Кабанов, Успехи химии, 36, 217, 1967.
-