

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА
В СТЕКЛООБРАЗНОЙ МАТРИЦЕ. АВТОВОЛНОВОЙ РЕЖИМ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ИНИЦИИРОВАННЫЙ ХРУПКИМ
РАЗРУШЕНИЕМ ПРИ 77 К

Кичигина Г. А., Занин А. М., Кирюхин Д. П.,
Баркалов И. М.

Радиационную полимеризацию кристаллического ацетальдегида исследовали ранее [1—3]. Локальное хрупкое разрушение радиолизованного кристаллического ацетальдегида при 4,2—77 К приводит к распространению по протяженному образцу механохимической криоволны полимеризации [4]. Полимеризация в таком автоволновом режиме происходит в твердой фазе, и кристаллический образец аморфизуется в результате прохождения реакционной волны. Полимеризация ацетальдегида в стеклообразном состоянии ранее не исследовалась.

Цель данной работы — получение стеклообразного ацетальдегида в матрице хлористого бутила (ХБ), реализация автоволнового режима полимеризации и сопоставление общей картины полимеризации в стеклообразном и кристаллическом состояниях.

Ацетальдегид и ХБ сушили безводным хлористым кальцием и перегоняли на ректификационной колонке. Образцы готовили следующим образом: в реакционные кюветы, охлажденные до 200—250 К в вакууме, переконденсировали требуемое количество ацетальдегида, затем ХБ, полученный раствор перемешивали при 300 К и быстро охлаждали до 77 К. Исследование фазового состояния систем и кинетики постполимеризации радиолизованных образцов проводили с помощью калориметрической методики [5]. Выход полимера рассчитывали из калориметрических измерений по известной удельной теплоте полимеризации для кристаллического ацетальдегида [2].

Автоволновой режим полимеризации исследовали в протяженных цилиндрических образцах ($\varnothing \approx 8$ мм, $h = 100\text{--}150$ мм, конструкцию сборки см. в работе [6]). Локальное хрупкое разрушение образцов осуществляли с помощью константанового микронагревателя, вмороженного в верхнюю часть образца. Импульс тока через нагреватель приводил к хрупкому разрушению прилегающей области. Прохождение автоволны полимеризации по образцу регистрировали с помощью медь-константанных термопар, расположенных по оси образца на определенном расстоянии друг от друга. Радиолиз образцов проводили γ -лучами при 77 К, мощность дозы 33 Гр/с.

Чистый ацетальдегид даже при быстром охлаждении не удается перевести в стеклообразное состояние [2]. При охлаждении растворов ацетальдегида в ХБ, содержащих до 30 вес.% ацетальдегида, они полностью переходят в стеклообразное состояние. На калориметрической кривой размораживания таких образцов наблюдается переход из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость при 94—97 К, далее происходит кристаллизация переохлажденной жидкости (экзотермический пик при 110—130 К) и плавление системы при 155 К (рис. 1, кривая 1). Увеличение содержания ацетальдегида в исходном растворе ($>30\%$) приводит к появлению кристаллической фазы в охлажденных до 77 К образцах (скорость охлаждения 150 град/мин). Такие образцы представляют собой смесь стеклообразной и кристаллической фаз. Изменения концентрации ацетальдегида в исходном растворе к существенному изменению температур размягчения стекла, кристаллизации и плавления не приводят.

При медленном разогревании в калориметре радиолизованной при 77 К системы ацетальдегид + ХБ в области расстекловывания наблюдается эффективная полимеризация мономера (рис. 1, кривая 2). Образующийся в ходе полимеризации полимер повышает вязкость системы и затрудняет кристаллизацию, в результате чего экзотермический пик смещается в область более высоких температур. При дозах облучения >30 кГр в области

расстекловывания образуется $\sim 50\%$ полимера, мономер не кристаллизуется и соответственно не плавится (рис. 1, кривая 2).

Выход полимера при расстекловывании возрастает с увеличением дозы предварительного γ -облучения и при 120 кГр (весовое соотношение в исходном растворе ацетальдегид : ХБ = 1 : 4) достигает $\sim 100\%$.

Интегральный выход полимера при постполимеризации в системе ацетальдегид + ХБ существенным образом зависит от конструкции мономера в сходном растворе (рис. 2). Уменьшение выхода полимера с ростом

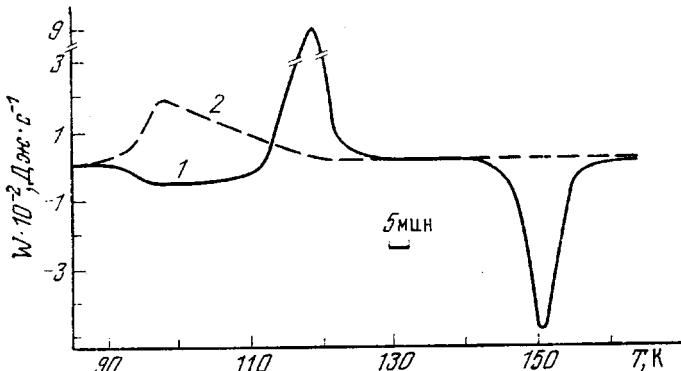


Рис. 1. Калориметрические кривые размораживания системы ацетальдегид (20 вес.%) + ХБ (80 вес.%): 1 – необлученный образец, 2 – образец после γ -облучения при 77 К дозой 120 кГр

содержания ацетальдегида в исходном растворе связано с появлением кристаллической фазы в охлажденных до 77 К образцах (доля кристаллической фазы возрастает с увеличением концентрации ацетальдегида в растворе). Выход полимера для кристаллического ацетальдегида при дозе 120 кГр составляет 50% [3].

Можно предположить, что постполимеризация ацетальдегида в стеклообразной матрице ХБ происходит по катионному механизму, как это наблюдалось для других мономеров [7]. Были получены следующие доказательства, свидетельствующие в пользу катионного механизма постполимеризации в системе ацетальдегид + ХБ.

1. Эффективная полимеризация ацетальдегида наблюдалась в матрицах ХБ, хлористого метилена, хлороформа, которые являются типичными растворителями для катионной полимеризации. Использование же в качестве стеклющейся матрицы этилового спирта, ацетона вообще подавляет полимеризацию ацетальдегида. Добавка 10% этанола в матрицу ХБ на порядок снижает выход полимера, поскольку ацетон и спирт являются ингибиторами катионной полимеризации.

2. Введение в систему ацетальдегид + ХБ пиридина (5%) — типично го катионного ингибитора — также подавляет полимеризацию (выход полимера уменьшается в 2 раза).

3. Оптическое отбеливание (полный свет лампы ЛОС-2 в течение 3 ч) при 77 К образцов, содержащих стабилизированные при низкотемпературном радиолизе ионные центры, также приводит к уменьшению конверсии ацетальдегида (выход полимера уменьшается почти вдвое).

Ранее для кристаллического ацетальдегида был осуществлен автоволновой режим низкотемпературной полимеризации для образцов, погруженных в жидкий гелий и азот [4]. Такую же механическую криоволну удалось наблюдать и в системе ацетальдегид + ХБ. На рис. 3 приведен характерный профиль распространения волны полимеризации ацетальдегида в стеклообразной матрице ХБ. Волну полимеризации в радиолизован-

ной системе ацетальдегид + ХБ, погруженной в жидкий азот, инициировали локальным хрупким разрушением. Интересно сопоставить основные характеристики криоволны полимеризации для кристаллического и стеклообразного ацетальдегида. Максимальная температура во фронте бегущей волны в случае стеклообразной системы ацетальдегид + ХБ составляет 110—130 К, в отличие от кристаллического ацетальдегида, где $T_{\max} \approx 150$ К [4]. Критическая доза предварительного γ -облучения, выше-

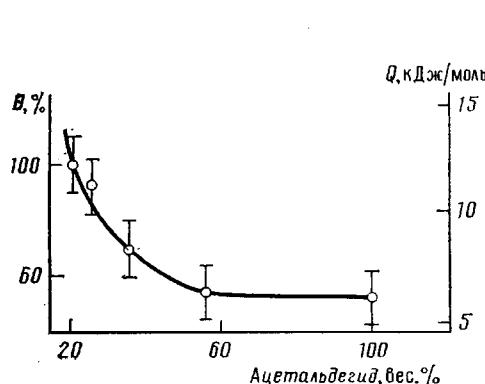


Рис. 2

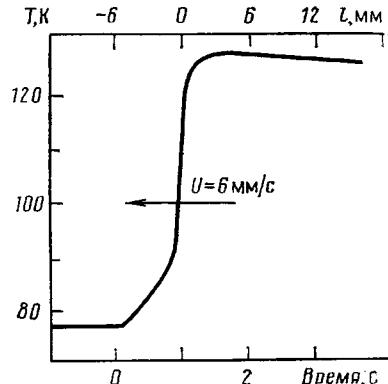


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость выхода полимера от концентрации ацетальдегида в системе ацетальдегид + ХБ. Доза предварительного γ -облучения при 77 К 120 кГр
Рис. 3. Временная и пространственная развертка характерных температурных профилей волн распространения реакции при 77 К. Доза предварительного γ -облучения 300 кГр

которой удается реализовать автоволновое распространение процесса, составляет для системы ацетальдегид : ХБ = 1 : 3 всего 60 кГр, в то время как в кристаллическом ацетальдегиде она превышает 300 кГр [4].

Имеется предельная концентрация ацетальдегида в исходном растворе, ниже которой автоволновой режим реализовать уже невозможно. Так, для дозы предварительного облучения 300 кГр автоволновое распространение не удается осуществить для образцов, в состав которых входит менее 20 вес. % ацетальдегида.

Скорость распространения автоволны по стеклообразной системе ацетальдегид + ХБ с ростом дозы предварительного облучения возрастает до дозы 300 кГр ($U \approx 2$ мм/с при дозе 60 кГр и 5 мм/с при дозе 300 кГр). Дальнейшее возрастание дозы предварительного облучения вплоть до 1000 кГр не приводит к изменению скорости распространения волны полимеризации. Между тем для кристаллического ацетальдегида скорость распространения автоволны линейно возрастает с дозой предварительного облучения в интервале 300—900 кГр [4].

Такая разница в зависимости скорости распространения автоволны от дозы предварительного облучения для стеклообразных и кристаллических образцов, по-видимому, обусловлена более низкой температурой размягчения стекла $T_c \approx 95$ К по сравнению с температурой плавления кристаллического ацетальдегида ($T_{\text{пл}} = 150$ К).

Таким образом, были получены растворы ацетальдегида в хлористом бутиле и в других хлоропроизводных углеводородах, находящиеся при 77 К в стеклообразном состоянии. При нагревании таких образцов, радиолизованных при 77 К, в области их расстекловывания наблюдается интенсивная постполимеризация. Получены убедительные свидетельства в пользу того, что такая низкотемпературная полимеризация ацетальдегида протекает по катионному механизму. Если ранее автоволновые режимы распространения наблюдались для реакции, развитие которой связывали

с радикальными процессами, то в системе ацетальдегид + ХБ автоволновой процесс удалось наблюдать и для реакции, развивающейся по катионному механизму. Действительно, при локальном хрупком разрушении радиолизованных протяженных образцов ацетальдегид + ХБ, погруженных в жидкий азот, возникает механохимическая криоволна полимеризации, распространяющаяся за счет положительной обратной связи между процессом хрупкого разрушения и химической реакцией [8].

Авторы выражают благодарность В. В. Барелко за полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пшежецкий В. С., Тупиков В. И. // Гетероцепные высокомолекулярные соединения. М., 1964. С. 220.
2. Kiryukhin D. P., Barkalov I. M., Goldanskii V. I. // Europ. Polymer J. 1974. V. 10. P. 309.
3. Кирюхин Д. П., Баркалов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1021.
4. Кичигина Г. А., Занин А. М., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 4. С. 543.
5. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 720.
6. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Барелко В. В., Баркалов И. М., Гольданский В. И. // Хим. физика. 1982. Т. 1. № 2. С. 265.
7. Barkalov I. M., Kiryukhin D. P., Kichigina G. A., Muidinov M. R. // Europ. Polymer J. 1984. V. 20. № 10. P. 1013.
8. Barkalov I. M., Goldanskii V. I., Kiryukhin D. P., Zanin A. M. // Intern. Rev. Phys. Chem. 1983. № 3. P. 247.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17.XII.1987

УДК 541(64+15):547.391.3

О ВЛИЯНИИ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА И АЛКОГОЛИЗА НА РАДИАЦИОННУЮ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С КРОТОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Мунихес В. М., Ушакова В. Н., Кирюхин Д. П.,
Панарин Е. Ф.

Гидрофильные сополимеры N-венилпирролидона (ВП) с ненасыщенными кислотами широко применяются в качестве модификаторов биологически активных веществ [1]. Для синтеза таких сополимеров весьма перспективным является радиационный способ инициирования реакции [2].

Известно, что в присутствии кислоты протекает реакция присоединения спирта, в частности метанола, по винильной связи ВП, приводящая к расходу двойных связей в мономере [3, 4]. В результате гидролиза винильной группы ВП в водном растворе в присутствии кислоты основным продуктом является N-(α -оксиэтил)пирролидон [3]. Показано, что скорость гидролиза и алкоголиза ВП возрастает при увеличении температуры и концентрации кислоты.

В литературе отсутствуют сведения о влиянии этой побочной реакции на сополимеризацию ВП с карбоновыми кислотами. В связи с этим изучали влияние реакции гидролиза на кинетику радиационной сополимеризации ВП с кротоновой кислотой (К) в воде.

Использовали образцы с мольным соотношением ВП : К = 85 : 15 при концентрации в воде 70 вес. %. Мономеры очищали двукратной перегонкой в вакууме и перекристаллизацией. Скорость сополимеризации в поле γ -излучения ^{60}Co контролировалась