

УДК 541(64+183.12):532.77

© 1990 г. Г. А. Кичигина, Д. П. Кирюхин, А. М. Занин,  
И. М. Баркалов

## АВТОВОЛНОВОЙ РЕЖИМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Обнаружены и исследованы автоволновые режимы низкотемпературной радиационной полимеризации в стеклообразной системе циклопентадиен - хлористый бутил, инициированные локальным хрупким разрушением образца при 77 К. Скорость распространения фронта реакции полимеризации растет с увеличением дозы предварительного  $\gamma$ -облучения от 5 мм/с при 100 кГр до 60 мм/с при 1200 кГр, что связано с использованием потенциальной энергии, накопленной в системе при низкотемпературном радиолизе. Полимеризация в автоволновом режиме, реализующаяся благодаря обратной связи между хрупким разрушением и химическим превращением, начинается при 77 К; выход полимера больше, чем при термоактивированной полимеризации.

В цикле работ [1] были обнаружены и исследованы явления автоволнового распространения криохимических реакций. Такие своеобразные механоэнергетические цепные процессы протекают благодаря реализации положительной обратной связи между хрупким разрушением твердого образца и химической реакцией, им вызванной. В момент хрупкого разрушения инициируется химическая реакция, которая благодаря вызванным ею термическим или плотностным градиентам ведет к дальнейшему автодиспергированию системы. Экспериментально подобные автоволновые режимы распространения криохимических реакций были продемонстрированы на примерах процессов хлорирования углеводородов, гидробромирования олефинов и полимеризации [1]. При феноменологическом описании этих процессов [1] природа активных центров, возникающих при хрупком разрушении системы, не конкретизировалась. Хотя большинство криохимических автоволни наблюдалось для типичных радикальных цепных реакций, были получены веские доказательства того, что полимеризация стеклообразного ацетальдегида в режиме криоволны развивается по ионному (катионному) механизму [2].

Поскольку такой мономер, как циклопентадиен (ЦПД), полимеризуется лишь по ионному механизму, он и был выбран для исследования особенностей автоволновых режимов такого типа криохимических реакций. Ранее было показано, что пострадиационная полимеризация ЦПД, застеклованного в матрице хлористого бутила (ХБ), протекает по катионному механизму и наблюдается в температурной области рассстекловывания системы ( $T_c \sim 97$  К) [3]. Именно эти результаты и послужили основанием для поиска автоволновых режимов в этой системе. Отметим, что «взрывную» реакцию полимеризации ЦПД наблюдали в пленках, полученных путем их намораживания из молекулярных пучков мономера и катализатора  $TiCl_4$ , после укола пленки металлической иглой при 77 К [4].

Цель настоящей работы — реализация и исследование особенностей автоволнового режима полимеризации ЦПД в стеклообразной матрице ХБ после предварительного радиолиза системы  $\gamma$ -лучами  $^{60}Co$  при 77 К.

ЦПД получали мономеризацией предварительно осущенного и перегнанного дicyклопентадиена. Мономеризацию дicyклопентадиена проводили разложением димера в парафиновой бане ( $T \approx 470$  К) и последующей конденсацией мономера при  $\sim 313$  К.

Для предотвращения самопроизвольной димеризации ЦПД при приготовлении образцов мономер переконденсировали в стеклянные сборки, охлаждаемые до 200–250 К. Затем туда же переконденсировали требуемое количество ХБ, систему перемешивали и быстро (~50 К/мин) охлаждали до 77 К. Автоволновой режим полимеризации исследовали в протяженных цилиндрических образцах ( $\varnothing \approx 5$  мм,  $h \approx 100$  мм) в специальных стеклянных сборках, описанных в работе [1].

Инициирование автоволнового процесса полимеризации осуществляли хрупким разрушением образцов при 77 К с помощью константанового микронагревателя, вморооженного либо в верхнюю, либо в нижнюю часть образца [1].

Прохождение волн полимеризации по образцу регистрировали термографически с помощью медью-кантановых термопар, расположенных по оси образца на фиксированных расстояниях, и путем киносъемки.

Образцы облучали  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  при 77 К мощностью дозы 33 Гр/с. Выход полимера определяли гравиметрически после удаления растворителя и непрореагированного мономера. Вязкость полученного полициклогептадиена измеряли на вискозиметре Уббелоде в растворе бензола при 294 К. Спектры поглощения полимера в области 400–3600 см<sup>-1</sup> регистрировали на спектрометре UR-20, образцы готовили в виде пленок на пластинках КВр.

Раствор 25 вес.% ЦПД в ХБ при быстром охлаждении до 77 К переходит в стеклообразное состояние. При локальном хрупком разрушении радиолизованного образца, погруженного в жидкий азот, в прилегающей к нагревателю области всыхивает реакция полимеризации, распространяющаяся вдоль по образцу в виде автоволны. На рис. 1 приведены характерные температурные профили автоволны во временной и пространственной развертке. Отметим характерные особенности температурных профилей бегущей волны полимеризации ЦПД. Реакция полимеризации, как и в случае других автоволновых процессов [1], включается при 77 К, и температура во фронте волны быстро достигает максимального значения. Однако спад температуры после прохождения фронта затянут во времени. Характеристическое время этого спада превышает тепловую инерционность образца в 2–3 раза. Следовательно, реакция полимеризации не выключается после прохождения фронта, и часть полимера образуется за фронтом волны. Действительно, расчет глубины превращения по адиабатическому разогреву во фронте волны реакции (изменение температуры от  $T_0 = 77$  К до  $T_{\max} = 126$  К за  $t = 0,5$  с, тепловой эффект реакции 58,6 кДж/моль [3]) дает среднюю величину ~25%, в то время как определенный гравиметрически выход полимера составляет ~55% (для дозы 1200 кГр).

Скорость распространения волны полимеризации в системе ЦПД+ХБ и форма температурного профиля фронта волны существенно зависят от дозы предварительного облучения. С увеличением дозы облучения возрастает скорость распространения волны, температурный профиль фронта волны становится более резким, и максимальная температура во фронте волны увеличивается от 110 К при 180 кГр до 130 К при 1200 кГр (рис. 1).

Как и во всех ранее изученных системах [1, 2, 5], в исследуемой системе также существует критическая доза предварительного  $\gamma$ -облучения, ниже которой автоволновой процесс реализовать не удается. Для весового соотношения ЦПД : ХБ = 1 : 3 критическая доза составляет 100 кГр.

Экспериментально была измерена зависимость скорости распространения фронта волны реакции по образцу от дозы предварительного облучения (рис. 2). Скорость движения волны полимеризации растет линейно от 5 мм/с при 100 кГр до 60 мм/с при 1200 кГр. Такой характер зависимости скорости распространения волны от дозы предварительного облучения, очевидно, не связан с динамикой накопления активных центров катионной природы, накопление которых в системе прекращается уже при дозах 50 кГр [3]. Здесь следует отметить, что наличие растворенного кислорода воздуха в системе ЦПД+ХБ не приводит к какому-либо изменению характера автоволнового режима и выход полимера не изменяется.

В специальных экспериментах было показано, что в ходе радиолиза системы ЦПД+ХБ при 77 К происходит образование газов с общим радиационным выходом ~1, причем доля водорода в этой смеси газов составляет ~75%. При запуске волны с верхней части образца эти растворенные и замороженные в системе газы в результате прохождения по образцу волны полимеризации (во фронте волны происходит разогрев системы до 110–130 К) интенсивно выделяются из раствора и выходят в

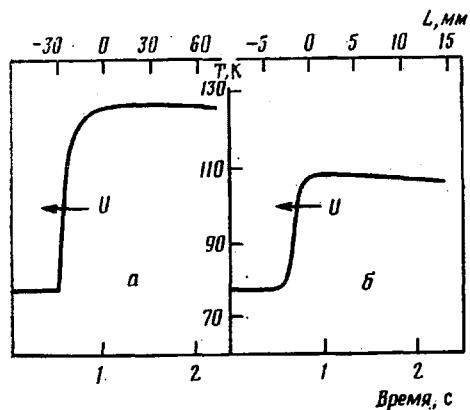


Рис. 1

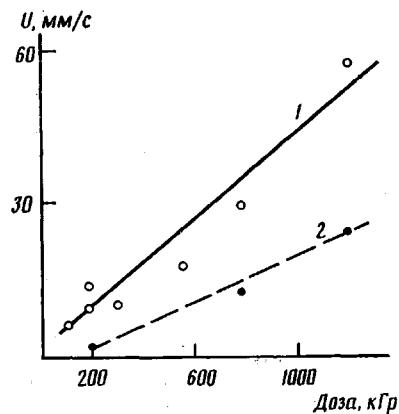


Рис. 2

Рис. 1. Временная и пространственная развертка характерных температурных профилей волн распространения реакции полимеризации в системе ЦПД (25%) + ХБ (75%) при 77 К, дозе предварительного  $\gamma$ -облучения 1200 (а) и 180 кГр (б);  $U=60$  (а) и 10 мм/с (б)

Рис. 2. Зависимость скорости распространения фронта волны реакции от дозы предварительного облучения при 77 К: 1 – инициирование волны в нижней части образца, 2 – инициирование волны в верхней части образца

газовую фазу. При этом давление микропузьрьков газа может облегчить хрупкое разрушение системы. С ростом дозы предварительного облучения практически линейно возрастает количество образующихся газов и соответственно должен возрастать фактор, облегчающий хрупкое разрушение. Анализ полученных кинограмм качественно подтверждает это предположение.

На кинограммах, представленных на рис. 3, хорошо видно, что при больших дозах предварительного облучения при прохождении волны полимеризации наблюдается сильное всучивание образца, при этом объем образца после завершения процесса увеличивается вдвое. При малых дозах предварительного облучения, когда образуется соответственно и меньшее количество газообразных продуктов радиолиза, такого всучивания образца в результате прохождения волны не наблюдается (рис. 4).

Существенно различным оказался характер автоволнового процесса при изменении условий запуска автоволны: микронагреватель, обеспечивающий инициирующий скол, вмораживался в верхнюю или в нижнюю часть образца. При равных дозах предварительного облучения скорость распространения волны полимеризации при инициировании ее в нижней части образца оказалась вдвое выше, чем при запуске ее в верхней части образца (рис. 2). При этом необходимо отметить, что в случае инициирования волны в нижней части образца температурный профиль бегущей волны оказался более крутым. Этот факт также объясняется высказанным выше соображением о роли радиолитических газов.

При пробегании волны полимеризации сверху вниз по образцу газообразные продукты имеют выход в вакуумированное пространство над образцом. В случае же инициирования реакции в нижней части образца выделяющиеся во фронте волны газы не имеют свободного выхода из образца (вакуумированное пространство над образцом заперто «пробкой» замороженного раствора), благодаря чему возрастает расклинивающее давление газов. Это и ускоряет движение фронта.

Возможна и другая причина линейного роста скорости распространения автоволны с увеличением дозы предварительного облучения. В работах [6, 7] показана реальная возможность аккумулирования значительной части поглощенной энергии  $\gamma$ -излучения при низкотемпературном радиолизе твердых тел за счет деформирования решетки и образования метастабильных фазовых состояний. Возможно, что и в системе ЦПД+ХБ также происходит накопление энергии деформации, которая будет облег-

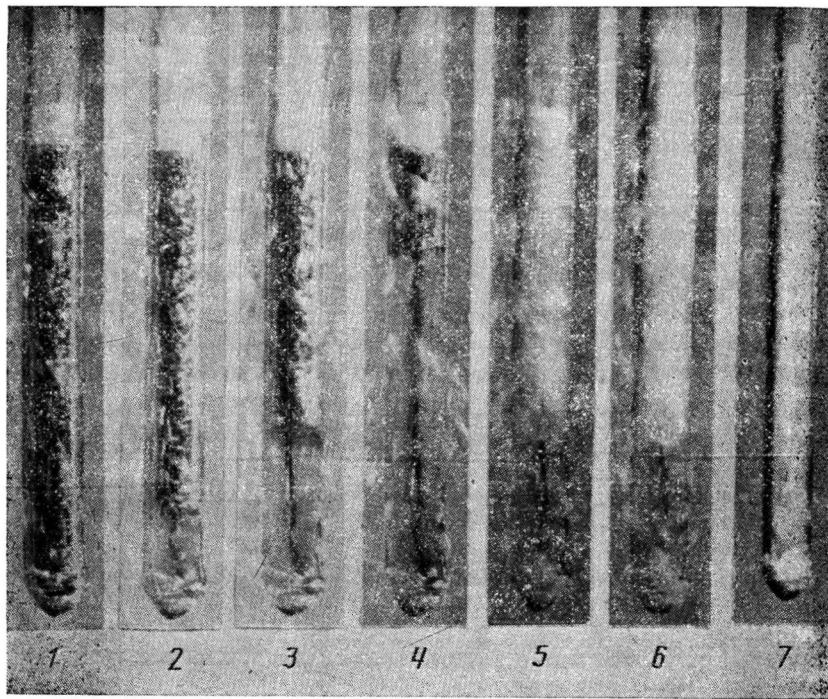


Рис. 3. Кинограмма процесса распространения фронта волны полимеризации ЦПД при 77 К. Интервалы между первым и вторым кадрами 0,23 с, вторым и третьим – 0,17 с, третьим и четвертым – 0,3 с, четвертым и пятым – 0,23 с. Последний кадр уменьшен в 1,4 раза. Доза  $\gamma$ -облучения 1200 кГр

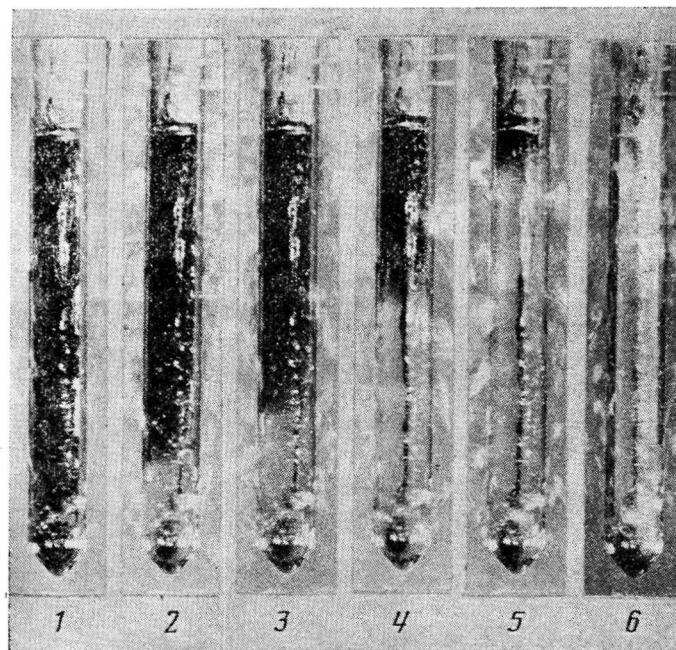


Рис. 4. Кинограмма процесса распространения фронта волны полимеризации ЦПД при 77 К и дозе  $\gamma$ -облучения 180 кГр. Интервалы между первым и вторым кадрами 1,4 с, вторым и третьим – 0,6 с, третьим и четвертым – 1,5 с, четвертым и пятым – 2,0 с, пятым и шестым – 0,3 с

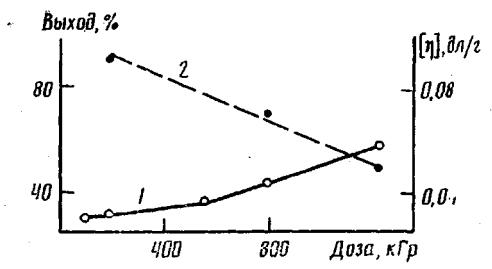


Рис. 5. Зависимость выхода (1) и характеристической вязкости (2) полученного полимера от дозы предварительного  $\gamma$ -облучения в системе ЦПД (25%) + ХБ (75%)

чать хрупкое разрушение системы. При запуске волны в верхней части образца существуют условия для его «разгрузки» из-за отсутствия в верхней части запирающей пробки. При запуске волны со дна сборки «разгрузка» существенно затруднена (постоянно действующая твердая пробка в верхней части), что и обеспечивает более эффективное использование накопленной в ходе радиолиза энергии деформации в процессе диспергирования прилежащих слоев и ускоряет продвижение волны.

Был проведен простой эксперимент, подтверждающий эту точку зрения. После приготовления обычной системы для наблюдения автоволновых процессов (инициирующий волну микронагреватель вморожен в верхнюю часть образца) на верхнюю часть образца при 77 K намораживали «пробку» из чистого ХБ. Эта «пробка» запирала реакционную систему и препятствовала свободному выходу радиолитических газов и «разгрузке» накопленной в ходе радиолиза энергии деформации. После радиолиза приготовленной таким образом системы дозой 180 кГр при 77 K в ней была запущена автowолна полимеризации и измерена скорость ее распространения. Скорость движения волны была  $\sim 10$  мм/с, что практически совпадает со скоростью волны при запуске в нижней части сборки и более чем вдвое превышает скорость движения волны при инициировании процесса хрупким разрушением верхней части образца в отсутствие запирающего инертного слоя в верхней части.

ИК-спектры полимера, выделенного после прохождения автowолны полимеризации (при дозах предварительного облучения 180 и 1200 кГр), полностью совпадают со спектрами поглощения полимера, полученного ранее в режиме пострадиационной полимеризации при расстекловывании системы [3]. Однако как уже отмечалось выше, конверсия мономера при проведении полимеризации в автowолновом режиме существенно больше. Так, при проведении термоактивированной постполимеризации при расстекловывании предельный выход полимера составлял 20% для доз предварительного облучения 50–500 кГр. В то же время в автowолновом режиме конверсия мономера возрастает от 30% при 100 кГр до 55% при 1200 кГр (рис. 5). Такое различие может быть связано с тем, что в автowолновом режиме процесс полимеризации начинается при более низких температурах (практически при 77 K), чем в термоактивированной постполимеризации ( $T_c \approx 97$  K), что и приводит к увеличению конверсии мономера.

С ростом дозы предварительного облучения ММ полицикlopентадиена, полученного в автowолновом режиме (расчитана по измерениям характеристической вязкости бензольных растворов согласно данным [8]), падает от  $10^6$  до  $10^4$  (рис. 5), что почти на порядок превышает ММ полимера, полученного в режиме постполимеризации при расстекловывании [3].

Таким образом, в твердом радиолизованном растворе ЦПД+ХБ при 77 K удается локальным хрупким разрушением инициировать бегущую по образцу, погруженному в жидкий азот, автowолну полимеризации. Эта волна реализуется благодаря действию механизма, описанного в работе [1], и скорость ее распространения линейно возрастает с дозой облучения благодаря энергии, накопленной в системе при низкотемпературном радиолизе. Полимеризация в автowолновом режиме начинается практически при 77 K, а ММ и выход образующегося полимера больше, чем в случае термоактивированной постполимеризации. Развитие полимерных цепей в

автоволновом режиме протекает по катионному механизму. Однако для конкретизации природы активных центров и описания их кинетических характеристик требуются дальнейшие исследования.

Авторы благодарят В. В. Барелко за полезные дискуссии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barelko V. V., Barkalov I. M., Goldanskii V. I., Kiryukhin D. P., Zanin A. M.* Advances Chem. Phys. 1988. V. 74. P. 339.
2. *Кичигина Г. А., Занин А. М., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 9. С. 672.
3. *Мудинов М. Р., Кичигина Г. А., Кирюхин Д. П., Баркалов И. И.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 818.
4. *Кабанов В. А., Сергеев В. Г., Луковкин Г. М., Барановский В. Ю.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 6. С. 1410.
5. *Кичигина Г. А., Занин А. М., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И.* // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 4. С. 543.
6. *Барелко В. В., Кирюхин Д. П., Занин А. М., Баркалов И. М.* Тез. докл. X Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму хим. реакций в твердом теле. Т. 2. Черноголовка, 1989. С. 236.
7. *Кирюхин Д. П., Барелко В. В., Баркалов И. М.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 3. С. 654.
8. *French P. V., Wasserman A.* // J. Chem. Soc. 1963. V. 2. P. 1044.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
13.03.89

G. A. Kichigina, D. P. Kiryukhin, A. M. Zanin, I. M. Barkalov

#### AUTO-WAVE REGIME OF LOW-TEMPERATURE RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION OF CYCLOPENTADIENE

##### Summary

Auto-wave regimes of low-temperature radiation-induced polymerization in the cyclopentadiene – butyl chloride glassy system initiated with local brittle fracture of a sample at 77 K have been discovered and studied. The rate of spreading of polymerization front is increased with increase of a dose of preliminary  $\gamma$ -irradiation from 5 mm/s at 100 kGr up to 60 mm/s at 1200 kGr because of the usage of the potential energy accumulated in the system under the low-temperature radiolysis. Polymerization in the auto-wave regime realizing due to the reverse relation between brittle fracture and chemical transformation begins at 77 K, MM and yield of a polymer are higher than those in the case of thermoactivated polymerization.