

УДК 541(127+64)

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КРИОСОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НСН С АЦЕТАЛЬДЕГИДОМ<sup>1</sup>

© 1998 г. И. М. Баркалов, П. С. Можаев, Г. А. Кичигина, Д. П. Кирюхин

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 29.10.97 г.

Принята в печать 17.12.97 г.

Предложена кинетическая модель для описания особенностей криосополимеризации, протекающей в режиме постэффекта. Она использована также для анализа криосополимеризации цианистого водорода (монармер А) с ацетальдегидом (В). Модель учитывает ту особенность, что при разогревании радиолизованной системы в области расстекловывания происходит быстрый выброс из ловушек накопленных стабилизированных активных центров за времена существенно меньшие, чем время самого процесса. Кинетическая схема удовлетворительно описывает экспериментальные зависимости основных параметров криосополимеризации: длина цепи сополимера уменьшается с ростом дозы предварительного облучения; содержание звеньев HCN в сополимере с увеличением дозы предварительного облучения повышается; в автоволновом режиме проведения процесса общая скорость сополимеризации с ростом дозы увеличивается, достигает максимума в области доз 50–70 кГр, а затем уменьшается. Оценены основные кинетические константы криосополимеризации. Величины, характеризующие состав сополимеров, равны:  $r_A = 1$  и  $r_B \approx 100$ . Предложенная модель может быть использована для описания и других криопревращений в температурных областях расстекловывания или в предплавлении.

В большом числе исследований механизма полимерационных процессов в твердых матрицах экспериментаторы имеют дело с так называемым процессом постполимеризации. Такой режим проведения реакции имеет специфические особенности. В условиях заторможенной молекуллярной подвижности (твердое тело, низкие температуры) производят накопление в образце стабилизированных активных центров (радикалов и ионов) путем облучения твердой матрицы (фотолиз или радиолиз). Далее разогревают образец, содержащий стабилизированные активные центры. В ходе такого размораживания в температурных областях резкого увеличения молекуллярной подвижности–расстекловывания (переход стекла в переохлажденную жидкость, когда вязкость уменьшается на 5–6 порядков [1]) или в области предплавления происходит быстрый выброс из ловушек стабилизированных активных центров и инициирование полимеризации. Таким образом, для постполимеризации начальная скорость инициирования определяется исходной концентрацией накопленных стабилизированных активных центров. Далее для описания кинетики процесса могут быть применены модели, общепринятые для жикофазной полимеризации [2].

Для описания кинетических особенностей криосополимеризации, протекающей в режиме постэффекта, предложена кинетическая модель, работоспособность которой рассмотрена на примере исследования криосополимеризации цианистого водорода с ацетальдегидом [3–5].

Радиолиз твердой системы цианистый водород (монармер А) + ацетальдегид (В) при 77 К приводит к накоплению в ней стабилизированных радикалов и ионов. В ходе размораживания в областях повышенной молекуллярной подвижности происходит инициирование сополимеризации. Доля HCN в сополимере монотонно возрастает (до более чем 30 мол. %) с повышением концентрации этого сомономера в исходной смеси. При концентрации HCN 25 мол. % система при охлаждении полностью переходит в стеклообразное состояние. Сополимеризация в такой системе протекает по катионному (при малых дозах предварительного γ-облучения) и радикальному механизмам. В результате полимеризации образуется полностью растворимый в МЭК сополимер. С увеличением дозы предварительного облучения доля HCN в сополимере возрастает до 35 мол. % [4].

Для стеклообразного радиолизованного раствора HCN в ацетальдегиде, погруженного в жидкий азот, осуществлен автоволновой режим сополимеризации. Автоволна возникает при локальном крупном разрушении вершины цилиндрического образца при 77 К и затем волна сополимеризации

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32271).

с постоянной скоростью пробегает по всему образцу. С повышением дозы предварительного облучения увеличивается число полимерных цепей, они становятся короче, а содержание звеньев HCN в сополимере возрастает, достигая 18.6 мол. % [5].

Предлагаемая кинетическая схема должна описать следующие особенности криосополимеризации, установленные экспериментально в работах [3–5].

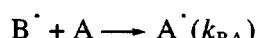
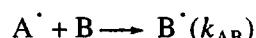
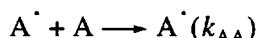
1. Длина цепи сополимера уменьшается с ростом дозы облучения.

2. Состав сополимера обогащается HCN с повышением дозы облучения.

3. Общая скорость сополимеризации (расход обоих мономеров в единицу времени) в случае автоловнового режима [5] с увеличением дозы предварительного облучения повышается, достигает максимума в области доз 50–70 кГр, а затем уменьшается.

В процессе разогревания радиолизованной системы цианистый водород + ацетальдегид при прохождении точки стеклования происходит быстрый выброс из ловушек накопленных стабилизованных активных центров за времена существенно меньшие, чем время криосополимеризации. При этом накопленные центры превращаются в растущие полимерные центры, и процесс описывается кинетической схемой, общепринятой для radicalной сополимеризации. Возможный вклад ионного процесса в схеме не рассматривается.

Рост цепи:



(в нашем случае A и A<sup>·</sup> – цианистый водород, а B и B<sup>·</sup> – ацетальдегид).

Обрыв цепи:

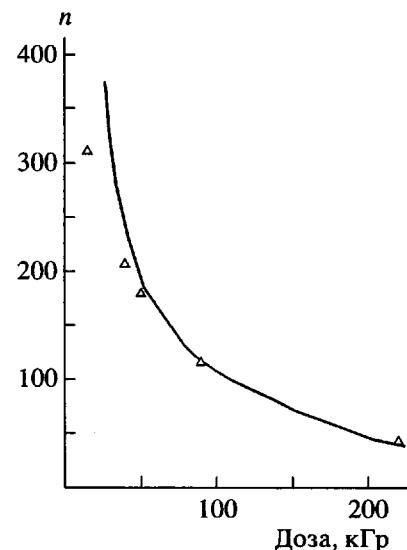


Рис. 1. Зависимость числа мономерных звеньев  $n$  в сополимере от дозы предварительного облучения. Кривая – расчет, точки – экспериментальные данные работ [3–5].

Эта схема описывается системой дифференциальных уравнений

$$d[A]/dt = k_{AA}[A^{\cdot}][A] + k_{BA}[B^{\cdot}][A]$$

$$d[B]/dt = k_{BB}[B^{\cdot}][B] + k_{AB}[A^{\cdot}][B]$$

$$-d[A^{\cdot}]/dt = k_{oA}[A^{\cdot}][A^{\cdot}] + k_{oAB}[A^{\cdot}][B^{\cdot}]$$

$$-d[B^{\cdot}]/dt = k_{oB}[B^{\cdot}][B^{\cdot}] + k_{oAB}[A^{\cdot}][B^{\cdot}]$$

Однако в отличие от классической схемы для решения этой системы в нашем случае нельзя воспользоваться методом квазистационарных концентраций. Для решения этой задачи мы использовали численное интегрирование по алгоритму CVODE [6], реализованному в свободно распространяемом программном пакете REACT 3 и доступного по <ftp://ftp.osc.edu/pub/chemistry/software/MS-DOS/react>. При решении использовали следующие граничные условия: исходные концентрации мономеров – цианистого водорода  $[A]_0 = 4.6$  моль/л и ацетальдегида  $[B]_0 = 13.8$  моль/л. Были получены серии кинетических зависимостей основных параметров сополимеризации для различных исходных концентраций, накопленных при низкотемпературном радиолизе активных центров. При этом использовали разумное предположение о линейном росте концентрации активных центров с дозой облучения (справедливо для накопления радикалов в системе в диапазоне доз 0–240 кГр, экспериментальные данные из работ [4, 5]). Далее из серии

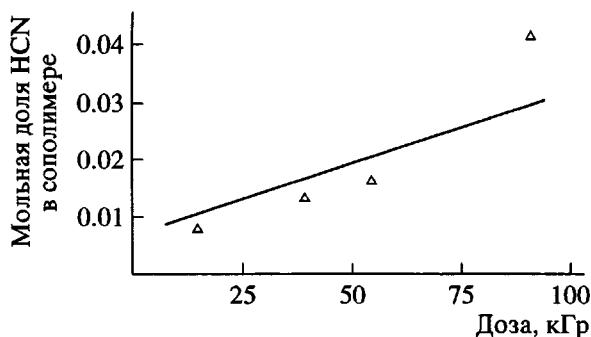


Рис. 2. Зависимость мольной доли звеньев HCN в сополимере от дозы предварительного облучения. Кривая – расчет, точки – экспериментальные данные работ [3–5].

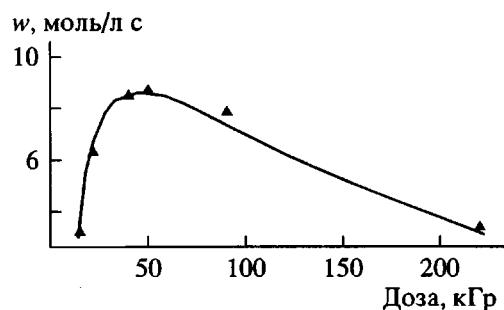


Рис. 3. Зависимость скорости сополимеризации  $w$  от дозы предварительного облучения. Кривая – расчет, точки – экспериментальные данные работ [3–5].

кинетических зависимостей были получены зависимости различных параметров от дозы предварительного облучения, которые хорошо описывают наблюдавшиеся экспериментально особенности криосополимеризации.

Длина цепи сополимера падает с увеличением дозы предварительного облучения (с ростом концентрации стабилизированных активных центров, накопленных при предварительном радиолизе системы). Полученная в результате решения системы уравнений динамика падения числа мономерных звеньев с повышением исходной концентрации накопленных активных центров представлена на рис. 1 (сплошная линия). Приведенные в работах [4, 5] экспериментальные точки хорошо ложатся на расчетную кривую (рис. 1).

Сополимер обогащается звеньями HCN с увеличением дозы предварительного облучения (рис. 2). Практически линейный рост этого отношения с дозой (по крайней мере до дозы 60 кГр) соответствует и полученным в работах [4, 5] экспериментальным данным (точки на рис. 2).

Скорость сополимеризации (расход мономеров в единицу времени) с повышением дозы пред-

варительного облучения возрастает, достигает максимума в области доз 50–70 кГр, а затем падает. Такая зависимость была обнаружена при исследовании автоволнового режима сополимеризации в этой системе [5]. На рис. 3 представлена полученная при решении системы уравнений зависимость скорости сополимеризации от дозы предварительного облучения (сплошная кривая) и экспериментальные точки, взятые из работы [5].

Ограниченный объем кинетических экспериментальных данных не позволяет перейти к однозначному решению обратной кинетической задачи – определению основных констант процесса. Удовлетворительное совпадение результатов расчета с полученными экспериментальными зависимостями позволило сделать лишь оценки (по порядку величины) основных констант процесса ( $k_{AA} \sim 0.0001$ ,  $k_{AB} \sim 0.0001$ ,  $k_{BA} \sim 0.0001$ ,  $k_{BB} \sim 0.01$ ,  $k_{oAB} \sim 0.001$ ,  $k_{oAA} \sim 0.001$ ,  $k_{oBB} \sim 0.001$  л/моль с), которые представляются достаточно разумными, поскольку оценка константы  $k_{BB}$  по порядку величины соответствует значению определенной экспериментально константы роста для радиационной полимеризации твердого ацетальдегида [7]. Тогда традиционно используемые для характеристики состава совместных полимеров величины  $r_A$  и  $r_B$  [2] будут равны:  $r_A = 1$  и  $r_B = 100$ .

Таким образом, для описания процессов криополимеризации, протекающих в режиме постэффекта, когда начальная скорость инициирования определяется исходной концентрацией предварительно накопленных стабилизированных активных центров, может быть использована кинетическая схема, предполагающая, что при разогревании радиолизованной системы в области расстекловывания происходит быстрый выброс из ловушек накопленных стабилизированных активных центров за времена существенно меньшие, чем время самого процесса. Эта кинетическая схема удовлетворительно описывает экспериментально установленные зависимости основных параметров криосополимеризации в системе цианистый водород + ацетальдегид и может быть использована для описания других криопревращений в температурных областях расстекловывания или в предплавлении, протекающих по радикальному механизму.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баркалов И.М., Кирюхин Д.П. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 6. С. 514.
2. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. С. 135.

3. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Можаев П.С., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1109.
4. Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Mozhaev P.S., Barkalov I.M. // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. № 10–12. P. 1685.
5. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Можаев П.С., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 236.
6. Whitbeck M. // Tetrahedron Computer Methodology. 1992. V. 3. № 6. P. 497.
7. Kiryukhin D.P., Barkalov I.M., Gol'danskii V.I. // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. № 3. P. 309.

## Cryocopolymerization Kinetics of HCN with Acetaldehyde

**I. M. Barkalov, P. S. Mozhaev, G. A. Kichigina, and D. P. Kiryukhin**

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—A kinetic model was proposed to describe the peculiarities of cryocopolymerization proceeding in the posteffect mode. This model was also used to analyze cryocopolymerization of hydrogen cyanide (monomer A) with acetaldehyde (monomer B). The model takes into account the fact that when the radiolyzed system is warmed up in the devitrification region, the accumulated active centers are quickly ejected from the traps over the time intervals that are markedly shorter than the time of the process. The kinetic scheme adequately describes the experimental dependences of the main parameters of cryocopolymerization: the length of the copolymer chain decreases with an increase in the preliminary irradiation dose; the content of HCN units in the copolymer increases in direct proportion to the increase in the dose of preliminary irradiation; and the overall rate of copolymerization in the autowave regime increases, attains maximum in the dose range 50–79 kGy, and then drops. The main kinetic constants of cryocopolymerization were determined. The reactivity ratios  $r_A$  and  $r_B$  were found to be  $\approx 1$  and  $\approx 100$ , respectively. The proposed model can also be used to describe other cryotransformations occurring in the temperature regions of devitrification or premelting.