

УДК 541(15+64):547.422.22-31

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РАДИАЦИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА С ОКИСЬЮ ЭТИЛЕНА¹

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

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.

При исследовании радиационной криосополимеризации HCN с окисью этилена в стеклообразном состоянии показано, что часть сополимера образуется непосредственно в ходе γ -облучения при 77 К. В процессе размораживания радиолизованной системы протекает сополимеризация в области стеклования. Образующийся сополимер содержит до 8.7 мол. % HCN.

HCN является достаточно распространенным веществом в космическом пространстве. В ходе предбиологической эволюции его рассматривают как предшественника аминокислот, пуринов, пиримидинов и других сложных соединений. Представляет интерес также образование полимерных продуктов из этого вещества в условиях, приближенных к космическим (низкие температуры и радиация). Ранее были проведены исследования криополимеризации твердого HCN [1–3]. Оказалось, что полимеризация HCN в кристаллическом состоянии при низких температурах проходит с невысокими скоростями, и цепная реакция полимеризации при 77 К в поле γ -излучения не наблюдается. Образование полимера происходит в основном вблизи плавления мономера. Выход полимера достигает 2.5% для дозы 725 кГр. Попытки провести полимеризацию при низких температурах в различных матрицах (в стеклообразном и сорбированном состояниях) также не привели к существенному увеличению скорости реакции.

Более эффективно молекула HCN при низких температурах вступает в сополимеризацию с ацетальдегидом. При мольном соотношении HCN : ацетальдегид = 1 : 3 система при $T_c = 90$ К переходит в стеклообразное состояние. γ -Облучение такой системы при 77 К и последующее нагревание приводят к криосополимеризации мономеров в области стеклования [4, 5].

В работе [6] для указанной системы был реализован автоволновой режим сополимеризации при 77 К с эффективным вхождением молекулы HCN в конечный полимерный продукт, доля HCN в сополимере составляла ~35 мол. %.

Поскольку при криосополимеризации ацетальдегида с HCN в сополимер входит группа $-\text{C}-\text{O}-$, можно было надеяться, что окись этилена также будет образовывать сополимер с HCN. В настоящей работе приведены результаты исследования радиационной криосополимеризации HCN с окисью этилена.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение, очистка мономеров и методика приготовления образцов подробно описаны в работах [4, 7]. Фазовое состояние системы и кинетику сополимеризации исследовали с помощью калориметрической методики [8]. Радиолиз образцов выполняли на установке "Гамма-ток" γ -лучами ^{60}Co при 77 К, мощность дозы 1.4 Гр/с. ИК-спектры в диапазоне 400–3600 cm^{-1} регистрировали на спектрометре UR-20. Состав сополимера определяли элементным анализом по содержанию азота в продукте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При охлаждении окись этилена переходит в кристаллическое состояние. На калориметрической кривой нагревания окиси этилена наблюдается только эндотермический пик плавления кристаллов мономера (рис. 1, кривая 1). Известно [9], что эпоксидный цикл весьма устойчив к действию излучений высокой энергии. γ -Облучение окиси этилена при 77 К дозой 70 кГр и последующее нагревание до комнатной температуры к образованию полимера не приводит, и тепловыделения, обусловленного полимеризацией мономера, калориметр не регистрирует (рис. 1, кривая 2). Осуществить полимеризацию окиси этилена с раскрытием эпоксидного цикла удалось, используя метод пострадиационной полимеризации при расстекловывании матрицы хлористого бутила [7].

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

Цианистый водород при охлаждении до 77 К также переходит в кристаллическое состояние (рис. 1, кривая 3). При нагревании γ -облученного при 77 К HCN тепловой эффект, связанный с полимеризацией HCN, регистрируется только в области плавления мономера (рис. 1, кривая 4). Теплота полимеризации HCN, определенная в этих экспериментах, оказалась равной 85 кДж/моль. Тетramer HCN – 1,2-диаминомалеинодинитрил образуется при $T \leq 260$ К [3].

Оказалось, что смесь HCN с окисью этилена с мольным содержанием HCN 25% при охлаждении до 77 К полностью переходит в стеклообразное состояние. В ходе нагревания такой системы на калориметрической кривой наблюдается расстекловывание (размягчение стекла) при 85 К, кристаллизация переохлажденной жидкости (экзотермический пик в интервале 97–110 К) и плавление смеси (эндотермический пик при 147 К) (рис. 1, кривая 5).

Радиолиз такой стеклообразной системы γ -лучами ^{60}Co и последующее нагревание до температуры плавления способствует образованию сополимера HCN с окисью этилена. После γ -облучения при 77 К стеклообразной системы HCN + окись этилена проводили разогревание ее в калориметре. Тепловыделение, обусловленное сополимеризацией, регистрируется калориметром практически с начала нагревания образца 77–80 К (рис. 1, кривая 6). Образующийся в системе полимер приводит к тому, что при дальнейшем нагревании уменьшается пик кристаллизации и изменяется его форма. В процессе кристаллизации и плавления системы сополимеризация мономеров уже не наблюдается.

После плавления системы гравиметрически определяли выход сополимера. С увеличением дозы предварительного облучения интегральный выход сополимера возрастает (рис. 2, кривая 1). Однако величина теплового эффекта при расстекловывании системы несмотря на увеличение дозы предварительного облучения (в диапазоне 5–900 кГр) практически не изменяется (ср. кривые 2–4 на рис. 3). Это свидетельствует о том, что часть полимера образуется непосредственно в поле γ -излучения при 77 К. Разделить полимер, полученный непосредственно в ходе γ -облучения при 77 К, и полимер, образовавшийся при последующем нагревании, в конечном продукте не представляется возможным. Однако по величине теплового эффекта, наблюдаемого при нагревании образца (экзотермический пик в области расстекловывания), можно определить количество полимера, образовавшегося в постэффекте.

Удельная теплота полимеризации окиси этилена составляет 109 кДж/моль [7]. Экспериментально определенная из калориметрических

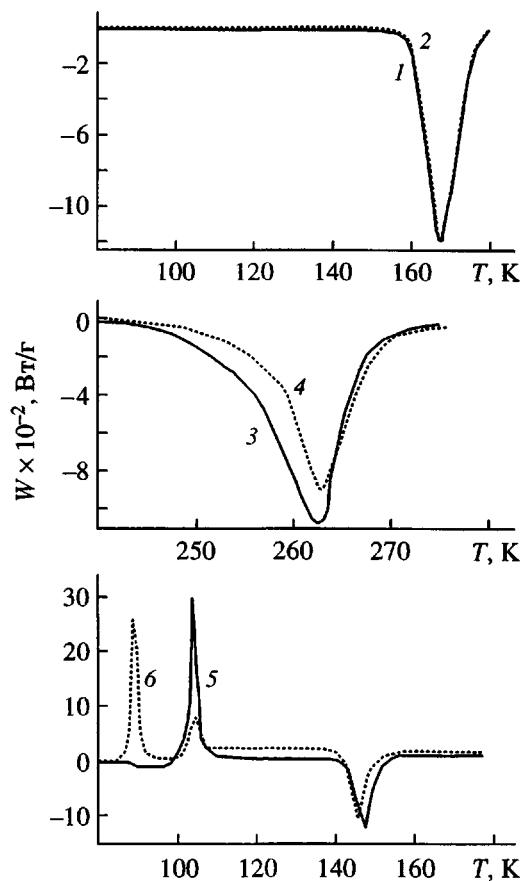


Рис. 1. Калориметрические кривые нагревания необлученной окиси этилена (1), γ -облученной окиси этилена дозой 70 кГр (2), необлученного HCN (3), HCN после γ -облучения дозой 725 кГр (4), необлученной смеси окиси этилена с HCN (5) и γ -облученной смеси окиси этилена с HCN дозой 370 кГр (6). Температура облучения 77 К. W – тепловая мощность.

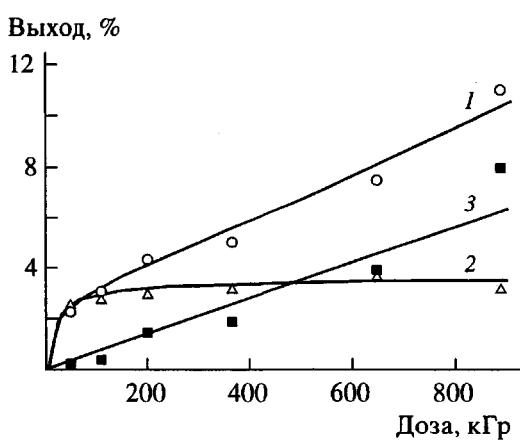


Рис. 2. Зависимость выхода полимера от дозы предварительного γ -облучения: 1 – интегральный, 2 – при постполимеризации в области расстекловывания, 3 – под пучком γ -излучения при 77 К.

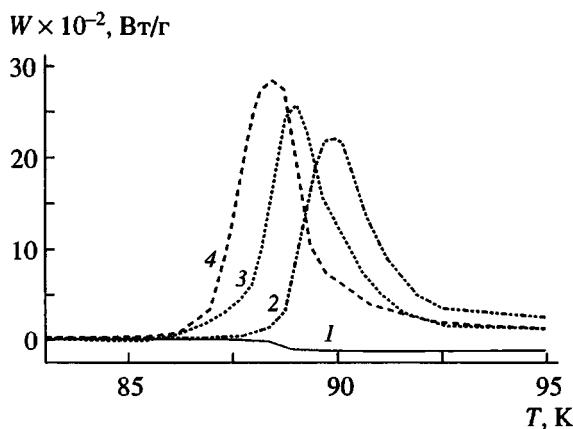


Рис. 3. Калориметрические кривые нагревания системы окись этилена + HCN в области расстекловывания: 1 – необлученный образец, 2–4 – образцы после γ -облучения при 77 К дозой 50 (2), 370 (3) и 890 кГр (4).

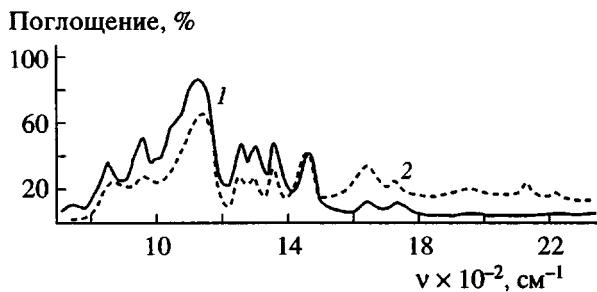


Рис. 4. ИК-спектры полимера окиси этилена (1) и сополимера окиси этилена с HCN (2).

измерений (рис. 1, кривые 3, 4) теплота полимеризации HCN оказалась равной 85 кДж/моль. Квантово-механический расчет олигомеризации синильной кислоты с образованием конъюгированных π -связей, проведенный в работе [10], свидетельствует о том, что тепловой эффект падает с увеличением длины цепи, достигая 83.8 кДж/моль для пентамера. По данным элементного анализа был определен состав сополимера, полученный в результате процесса. Оказалось, что большая часть сополимера состоит из звеньев окиси этилена. Доля HCN в сополимере составляет 5.3 мол. % для дозы 115 кГр и незначительно меняется с дозой предварительного облучения, возрастаая до 8.7 мол. % при 890 кГр.

Используя приведенные выше значения удельных теплот полимеризации окиси этилена и HCN с учетом состава образовавшегося сополимера, из калориметрических измерений (рис. 3, кривые 2–4) можно рассчитать количество полимера образовавшегося при нагревании предварительно облученно-

го при 77 К образца в области расстекловывания системы. Вычитая это значение выхода полимера из общего выхода, определенного гравиметрически после завершения процесса, можно определить количество полимера, образовавшегося при 77 К непосредственно в ходе облучения системы.

На рис. 2 приведены кинетические кривые изменения общего выхода полимера (кривая 1), доли полимера, образовавшегося при нагревании в области расстекловывания системы (кривая 2) и непосредственно в поле γ -излучения при 77 К (кривая 3). Видно, что выход полимера, образовавшегося при нагревании, с увеличением дозы предварительного облучения быстро (при дозе ~50 кГр) достигает предельного значения. Быстрое достижение предельного значения при радиолизе твердых систем характерно для центров ионной природы. В работе [7] было показано, что низкотемпературная постполимеризация окиси этилена при расстекловывании стеклообразной матрицы хлористого бутила протекает по катионному механизму. Этот механизм реакции наблюдался и для низкотемпературной сополимеризации HCN с ацетальдегидом [4]. По-видимому, и в нашем случае быстрое достижение предельного значения выхода полимера, образовавшегося при нагревании выше 77 К, указывает на катионный механизм сополимеризации HCN с окисью этилена в области расстекловывания.

Накопление полимера непосредственно в ходе γ -облучения при 77 К происходит практически линейно с дозой облучения (рис. 2, кривая 3). Радиационно-химический выход сополимера, определенный по этой кривой, составляет величину порядка 20 молекул на 100 эВ поглощенной энергии, что свидетельствует о цепном механизме протекания процесса при 77 К под действием излучения высокой энергии.

Полученный сополимер имеет светло-коричневый цвет, он лишь частично растворим в МЭК и в хлористом бутиле. Образование нерастворимой фракции связано, по-видимому, с образованием макромолекул, содержащих реакционноспособные группы $-\text{C}=\text{N}-$ и $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-$, которые обусловливают протекание сшивки цепей.

ИК-спектры полученного продукта в целом аналогичны спектрам поглощения полиоксиэтилена. Наблюдаются полосы, характерные для колебаний групп CH_2 (800 – 1500 cm^{-1}), связей $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (500 – 550 cm^{-1}) и $\text{C}-\text{O}$ (900 – 1150 cm^{-1}) в полиоксиэтилене [7]. Кроме того, появляются полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{N}$ (~ 1650 cm^{-1}) и $\text{C}\equiv\text{N}$ (~ 2150 cm^{-1}), свидетельствующие о входении в сополимер молекул HCN (рис. 4).

Отметим, что в случае криосополимеризации HCN с ацетальдегидом при расстекловывании образуется бесцветный, полностью растворимый в

МЭК сополимер [4, 5]. Процессы сополимеризации в системах HCN + окись этилена и HCN + ацетальдегид протекают примерно в одной и той же температурной области и, видимо, по схожим механизмам. Принципиально они различаются тем, что в отличие от системы HCN + ацетальдегид сополимеризация HCN с окисью этилена протекает и непосредственно под действием γ -излучения при 77 К. С этим может быть и связано различие в свойствах полученных сополимеров. Однако выделить полимер, образовавшийся непосредственно в процессе γ -облучения при 77 К, как уже отмечено, не представляется возможным из-за накладывающегося затем процесса постполимеризации при нагревании образца в области расстекловывания системы.

Таким образом, при исследовании радиационной криосополимеризации HCN с окисью этилена в стеклообразной системе показано, что часть полимера образуется непосредственно в ходе γ -облучения при 77 К. При дальнейшем нагревании протекает сополимеризация в области расстекловывания системы. В результате образуется сополимер, содержащий до 8.7 мол. % HCN. Представляет принципиальный интерес изучение процесса в стеклообразной системе HCN—окись этилена и при более низких температурах, вплоть до 4.2 К.

Исследование сополимеризации HCN с окисью этилена для других соотношений исходных реагентов показывает, что стеклообразная фаза при охлаждении не образуется, и процесс сополиме-

ризации протекает существенно менее эффективно. Так, для мольного соотношения компонентов 1 : 1 выход сополимера составляет всего 0.3% при дозе предварительного облучения 56 кГр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mozhaev P.S., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Barkalov I.M. // Mendeleev Commun. 1994. P. 17.
2. Можаев П.С., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 1. С. 19.
3. Можаев П.С., Кичигина Г.А., Алиев З.Г., Кирюхин Д.П., Атовмян Л.О., Баркалов И.М. // Докл. РАН. 1994. Т. 335. № 6. С. 747.
4. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Можаев П.С., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1109.
5. Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Mozhaev P.S., Barkalov I.M. // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. № 10–12. P. 1685.
6. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Можаев П.С., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 236.
7. Кичигина Г.А., Майдинов М.Р., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 3. С. 249.
8. Barkalov I.M., Kiryukhin D.P. // Int. Rev. Phys. Chem. 1994. V. 13. № 2. P. 337.
9. Мелешевич А.П. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 3. С. 444.
10. San Guo Hong, Xiang Qu, Xiao Yuan Fu // J. Mol. Struct. (Theochem). 1992. V. 257. P. 25.

Low-Temperature Radiation Copolymerization of Hydrogen Cyanide with Ethylene Oxide

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

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

Abstract—A study of the radiation cryocopolymerization of HCN with ethylene oxide in the glassy state showed that some amount of the copolymer is produced at 77 K immediately during γ -irradiation. During defrosting of the radiolyzed system, copolymerization proceeds in the glass transition region. The resulting copolymer contains up to 8.7 mol % HCN.